

Paris 1970

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Christian COLLIEX

Sujet : Contribution à l'étude des excitations électroniques créées dans
une couche mince par un faisceau d'électrons de moyenne énergie.

Soutenue le 16 Décembre 1970 devant la Commission d'Examen.

Jury proposé :	MM. R. Castaing	Président
	J. Friedel	Examineurs
	B. Jouffrey	
	H. Raether	Invité

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Christian COLLIEX

Sujet : Contribution à l'étude des excitations électroniques créées dans
une couche mince par un faisceau d'électrons de moyenne énergie.

Soutenue le 16 Décembre 1970 devant la Commission d'Examen.

Jury proposé :	MM. R. Castaing	Président
	J. Friedel	Examineurs
	B. Jouffrey	
	H. Raether	Invité

N° C.N.R.S. A.O. 4609

Orsay n° d'ordre 716.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549901_0047

A mes Parents,

A Claire



Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Monsieur le Professeur R. Castaing : il m'a accueilli dans son laboratoire où j'ai pu trouver réunies toutes les conditions favorables à la réalisation de cette étude.

Que Monsieur le Professeur J. Friedel, mon parrain au C.N.R.S., trouve ici l'expression de ma gratitude pour la façon dont il a suivi, malgré ses nombreuses occupations, l'avancement de mes recherches.

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur H. Raether pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Il a bien voulu se déplacer de Hambourg pour prendre place dans mon jury.

C'est à Monsieur B. Jouffrey, Maître de recherches au C.N.R.S., que va toute ma reconnaissance pour son aide et sa présence quotidiennes : cette thèse est le résultat de séances de manipulations effectuées ensemble, de longues et fructueuses discussions, de ses conseils et de ses critiques pendant la rédaction.

Que tous mes camarades de laboratoire, chercheurs et techniciens, soient remerciés ici pour leur soutien permanent et l'ambiance sympathique qu'ils ont créée autour de moi.

Je voudrais dire aussi tout ce que cette thèse doit à la compétence et à l'habileté de Monsieur P. Ballongue qui m'a aidé et encouragé tout au long de la réalisation des dispositifs expérimentaux.

Il ne me faut pas oublier enfin Mademoiselle A. Evenou qui a assuré avec compétence et gentillesse la frappe de ce mémoire et Monsieur A. Saint-Martin pour le soin qu'il a apporté dans l'exécution des reproductions photographiques.

Ce travail a été réalisé en partie dans le cadre d'un contrat accordé par la D.R.M.E. et je voudrais remercier ici cet organisme pour l'aide matérielle qu'il m'a fournie.

P L A N

Introduction	p. 1
CHAPITRE I : Etude théorique de la diffusion électronique par un solide	p. 5
CHAPITRE II : Appareillage	p. 39
CHAPITRE III : Pertes d'énergie dans des couches minces de gaz solidifiés	p. 48
CHAPITRE IV : Excitation de niveaux atomiques profonds.....	p. 66
Conclusion	p. 107

INTRODUCTION

Le rôle du microscope électronique, comme de tout appareil capable de fournir une image optique ou électronique, est de recueillir une information d'un objet au moyen d'une image. Cette image qui représente la fonction d'onde électronique au niveau du plan objet, plan de sortie de la lame ou tout autre plan, dépend en outre des conditions d'éclairement et de l'interaction du faisceau incident avec l'objet.

Supposons une source qui donne un éclairement cohérent en direction et en énergie ; le faisceau incident peut alors être simplement représenté par une onde plane. Comment cette onde va-t-elle interagir avec le solide ?

Une théorie tout à fait générale doit traduire simultanément l'action de l'électron incident sur le solide et la réponse du solide à l'électron. On peut poser simplement les équations de la mécanique quantique correspondant à ce problème, mais elles sont évidemment impossibles à résoudre dans toute leur généralité.

Aussi, dans un premier stade, est-il courant de tenir compte phénoménologiquement de certaines perturbations apportées à l'échantillon par les électrons incidents : c'est ce qui est fait dans le cadre de la théorie dynamique qui suffit pour comprendre les contrastes observés sur l'écran fluorescent. Mais il faut bien se rendre compte que l'information qu'on en retire est tout à fait limitée : elle ne traduit que les propriétés stationnaires d'un solide "à l'équilibre".

En réalité, et c'est un aspect très général de la physique, le moyen d'investigation utilisé (c'est-à-dire le faisceau incident) modifie l'échantillon en créant des excitations diverses. Celles-ci permettent de recueillir sur le solide des renseignements supplémentaires, apportant ainsi une information sur le solide "en activité".

Ces nouvelles possibilités d'utiliser le microscope électronique ont été développées au cours des dernières années notamment par la mise au point de systèmes de filtrage d'énergie. Ceux-ci permettent de séparer

la contribution élastique et la contribution inélastique à la formation de l'image, et d'analyser les divers types d'excitations qui peuvent être créés dans un solide par un faisceau d'électrons de moyenne énergie, typiquement de l'ordre de 100 keV.

Parallèlement, le besoin s'est fait ressentir d'élaborer une nouvelle théorie de la diffusion des électrons par un solide qui tienne compte des excitations créées par les électrons incidents, ce qui a été entrepris par plusieurs auteurs comme nous le verrons par la suite.

Pour notre part, nous avons étudié expérimentalement certains processus d'interaction et leur utilisation en microscopie électronique (contribution à la formation de l'image - possibilités de microanalyse).

Les électrons incidents peuvent interagir d'une part avec les noyaux, d'autre part avec les électrons du cristal. Les noyaux étant lourds, ne peuvent en général être déplacés par des électrons de 100 keV. Il est cependant possible d'introduire des défauts ponctuels par irradiation avec des électrons de 100 keV uniquement dans des matériaux très légers comme le lithium ou le béryllium. Par contre les noyaux peuvent être mis en vibration facilement: ces interactions avec les phonons qui mettent en jeu des énergies inférieures au volt, ont été étudiées par d'autres chercheurs du laboratoire tant du point de vue expérimental que théorique.

Les interactions principales ont lieu avec les électrons du solide : elles peuvent être soit collectives (excitation du plasma constitué par les électrons libres), soit individuelles (excitation d'un électron de conduction ou d'un électron d'une couche profonde K, L, M). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à deux types d'excitations peu étudiés jusqu'à présent, à cause des difficultés expérimentales qu'ils soulèvent. Il s'agit :

- des excitations dans un isolant à large bande interdite (gaz solidifiés)

- des excitations de niveaux électroniques profonds, dans un domaine d'énergie compris entre 50 et 500 eV ce qui correspond au domaine spectral des rayons X mous.

L'exposé qui suit comprendra quatre parties. Dans un premier chapitre théorique, nous rappellerons les équations générales de la diffusion d'un électron par un solide et développerons principalement les modèles qui nous seront utiles pour l'interprétation de nos résultats, à savoir, la diffusion d'un électron par un atome isolé qui s'applique relativement bien au problème de l'excitation d'un niveau profond, et la diffusion d'un électron par un gaz d'électrons plus ou moins libres qui nous servira de support à l'interprétation des spectres de pertes d'énergie dans les gaz solidifiés.

Dans le chapitre II, nous décrirons l'appareillage que nous avons utilisé.

Le chapitre III sera consacré aux couches minces de gaz solidifiés, à leur préparation, leur structure cristalline et leurs propriétés électroniques déduites des spectres de pertes d'énergie.

Dans un dernier chapitre, nous présenterons nos résultats relatifs à l'excitation des niveaux profonds : spectres de pertes d'énergie et leur interprétation - distribution angulaire des électrons ayant excité un tel niveau - contribution de ces électrons à la formation de l'image - application à des fins d'analyse chimique locale

Afin de fixer les idées sur les expériences qui vont être décrites et analysées dans la suite de cet exposé, il est bon de rappeler dès maintenant certaines conditions de fonctionnement de notre appareil.

Dans le plan focal image de l'objectif du microscope, est placé un diaphragme qui permet de sélectionner les électrons ayant été diffusés dans un angle solide déterminé : il est ainsi possible d'analyser la variation de la quantité de mouvement de l'électron incident dans un plan perpendiculaire à sa direction de propagation.

Le système dispersif en énergie, permet de sélectionner les électrons ayant perdu une quantité d'énergie déterminée et d'analyser ainsi la variation de l'énergie cinétique de l'électron incident.

Dans l'analyse qui suit, nous distinguerons deux types d'interaction de l'électron avec l'échantillon. La limite entre ces comportements est liée à la résolution de notre appareil :

- la diffusion sera dite élastique si la variation d'énergie de l'électron incident est inférieure à un électron-volt. Une telle expression englobe aussi bien la diffusion en avant dans un angle inférieur à 10^{-3} radian que la diffusion quasi-élastique détectable en dehors des taches de diffraction

- la diffusion sera dite inélastique pour une variation d'énergie de l'électron incident, supérieure à un électron-volt.

CHAPITRE I

ETUDE THEORIQUE DE LA DIFFUSION ELECTRONIQUE PAR UN SOLIDE

I. 1 : <u>Diffusion par un atome</u>	p. 8
I. 1a : Diffusion élastique	p. 10
I. 1b : Diffusion inélastique	p. 12
I. 1c : Extension au cas de la diffusion par un solide	p. 16
I. 2 : <u>Diffusion par les électrons périphériques</u>	p. 19
I. 2a : Fonction perte d'énergie	p. 20
I. 2b : Nature des excitations du gaz d'électrons	p. 23
I. 2b - α) Gaz d'électrons libres	p. 23
I. 2b - β) Electrons dans un solide réel	p. 27
I. 2c : Excitations créées par une particule chargée incidente de moyenne énergie	p. 33
I. 2d : Comparaison avec d'autres méthodes expérimentales.....	p. 37

Nous allons aborder le problème de la diffusion d'un électron par un cristal dans toute sa généralité. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[H_0 + H_c + H_i \right] \phi = E \phi \quad (1)$$

où $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ représente l'énergie cinétique de l'électron incident

H_c est l'hamiltonien du cristal

et H_i décrit l'interaction entre l'électron et le cristal

$\phi(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_M)$ est une fonction d'onde très générale dépendant de $\vec{r}$ coordonnée de l'électron incident et de $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_M$ coordonnées de tous les électrons et les ions du cristal.

L'interaction décrite par H_i est une interaction purement coulombienne :

$$H_i = \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} - \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_k|}$$

où les indices j sont associés aux électrons et les indices k aux ions.

Nous négligeons les effets d'échange, on peut donc développer la fonction ϕ sous la forme :

$$\phi = \sum_n \psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_M) \phi_n(\vec{r})$$

où ψ_n est la fonction d'onde du cristal dans son $n^{\text{ième}}$ état excité d'énergie ϵ_n ($\epsilon_0 = 0$) telle que :

$$H_c \psi_n = \epsilon_n \psi_n$$

$\phi_0(\vec{r})$ décrit l'onde diffusée élastiquement d'énergie $E_0 = E$ et $\phi_n(\vec{r})$ décrit l'onde diffusée inélastiquement d'énergie $E_n = E - \epsilon_n$.

L'équation de Schrödinger devient :

$$\sum_n \psi_n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \epsilon_n - E \right] \phi_n = -H_i \phi$$

Soit en multipliant par ψ_n^* et en intégrant sur les coordonnées $\vec{r}_1 \dots \vec{r}_M$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - E_n \right] \phi_n = - \sum_m H_{nm} \phi_m$$

où

$$H_{nm}(\vec{r}) = H_{mn}^*(\vec{r}) = \int \psi_n^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_M) H_i(\vec{r}, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_M) \psi_m(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_M) d\tau_1 \dots d\tau_M$$

Les termes diagonaux $H_{00}, \dots, H_{nn}$ de la matrice H_{nm} représentent simplement le potentiel d'interaction $V(r)$, (responsable de la diffraction de Bragg dans le cas d'un solide cristallin triplement périodique). Les termes non diagonaux décrivent la diffusion inélastique mettant en jeu des transitions d'un état m à un état n .

Considérons maintenant un seul type d'excitation bien déterminé faisant passer le cristal de son état fondamental 0 à un état excité n .

Il reste un système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + H_{00} - E_0 \right] \phi_0 = - \sum_{m \neq 0} H_{0m} \phi_m \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + H_{nn} - E_n \right] \phi_n = - \sum_{m \neq n} H_{nm} \phi_m \end{cases} \quad (2)$$

La théorie dynamique de la diffraction des électrons par un cristal telle qu'elle a été développée pour la première fois par Bethe (1), suppose implicitement que tous les ϕ_m sont nuls pour $m \neq 0$. Il reste alors à résoudre l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - E_0 \right] \phi_0 = 0$$

Le premier essai de mise au point d'une théorie dynamique tenant compte des effets de diffusion inélastique, semble devoir être attribuée à Yoshioka (2). Mais, une fois parvenu au système d'équations (2) ci-dessus, il néglige^{dans} l'équation relative à ϕ_n , tous les termes $H_{nm}(\vec{r})$ pour lesquels $m \neq 0$. Ceci équivaut à une approximation de Born. Dans ce traitement comme l'a fait remarquer Howie (3), Yoshioka néglige en même temps le terme H_{nn} et ignore ainsi la possibilité de diffraction des ondes ϕ_n diffusées inélastiquement.

Howie (3) a repris ensuite la théorie de Yoshioka en tenant compte de cette possibilité et établi une véritable théorie dynamique de la diffusion englobant les effets élastiques et inélastiques. Nous présenterons

son calcul au cours du dernier chapitre.

Pour le moment, considérons le solide comme une assemblée d'atomes, soudés les uns aux autres. Dans un premier temps, nous allons déterminer la section efficace de la diffusion d'une onde plane par un atome isolé suivant en cela le traitement de Bethe (4). Ensuite nous pourrons passer au cas plus compliqué du solide. Un double problème se pose alors :

- a) la section efficace de diffusion par un atome est-elle modifiée ?
- b) les sections efficaces totales de tous les centres diffuseurs s'additionnent-elles simplement ?

A la première question, on peut répondre facilement. Comme la liaison dans le solide est assurée par les électrons périphériques, la section efficace différentielle est peu modifiée, tant que nous ne considérons que des interactions avec le noyau ou les électrons profonds. Par contre, pour traiter les interactions avec les électrons de valence, une approche tout à fait différente est nécessaire. Il faut étudier alors le problème de l'interaction d'un électron incident avec le gaz d'électrons libres ou presque libres du cristal ; c'est ce qui sera fait dans une seconde partie.

I. 1 - Diffusion simple par un atome

Imaginons comme centre diffuseur un atome isolé (charge nucléaire Ne et N électrons gravitant autour du noyau). L'hamiltonien d'interaction H_i s'écrit alors :

$$H_i = \sum_{s=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_s|} - \frac{Ne^2}{r}$$

(le noyau est pris comme origine des coordonnées). Nous avons vu que l'équation gouvernant l'amplitude de l'onde diffusée inélastiquement, s'écrit dans le cadre de l'approximation de Born :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - E_n \right] \phi_n = -H_{no} \phi_o \quad (3)$$

où

$$E_n = E - \epsilon_n$$

$$E = \frac{\hbar^2 k_o^2}{2m} \quad \text{si } \phi_o(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_o \cdot \vec{r}}$$

$$H_{no}(\vec{r}) = \int \psi_n^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) H_1(\vec{r}, \vec{r}_1 \dots, \vec{r}_N) \psi_o(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\tau_1 \dots d\tau_N$$

En changeant légèrement les notations, cette équation peut s'écrire aussi :

$$(\nabla^2 + k_n^2) \phi_n = \frac{2m}{\hbar^2} V_{on}(\vec{r}) e^{i\vec{k}_o \cdot \vec{r}} \quad (4)$$

où $k_n^2 = k_o^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \epsilon_n$

et $V_{on}(\vec{r}) = \int \psi_n^* \left\{ \sum_s \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_s|} - \frac{Ne^2}{r} \right\} \psi_o d\tau_1 \dots d\tau_n$

Nous nous intéressons à l'onde diffusée à grande distance dans la direction (θ, ϕ) après avoir excité l'atome de son état 0 à l'état n : elle aura une forme asymptotique

$$\phi_n(r) = \frac{1}{r} e^{ik_n r} \cdot f_n(\theta, \phi) \quad (5)$$

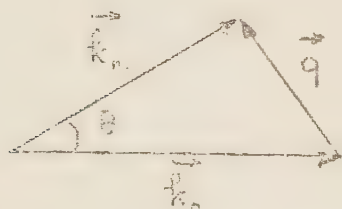
Pour des raisons de conservation du flux d'électrons, Bethe montre que la section efficace différentielle dans l'angle solide $d\Omega$ autour de la direction (θ, ϕ) est donnée par :

$$\frac{d\sigma_{on}}{d\Omega}(\theta, \phi) = \frac{k_n}{k_o} \left| f_n(\theta, \phi) \right|^2 \quad (6)$$

pour une collision inélastique dans laquelle le $n^{\text{ième}}$ état a été excité. Résolvant l'équation (4) par la méthode de la fonction de Green, on trouve :

$$f_n(\theta, \phi) = - \frac{2\pi m}{\hbar^2} \int V_{on}(\vec{r}') e^{i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}'} d\tau' \quad (7)$$

où $\hbar \vec{q} = \hbar(\vec{k}_o - \vec{k}_n)$ est la quantité de mouvement perdue par l'électron. Représentons géométriquement ce processus de diffusion



$$q^2 = k_o^2 + k_n^2 - 2k_o k_n \cos \theta$$

$|\vec{q}|$ varie donc entre 2 quantités extrêmes

$$|\vec{q}|_{\min} = k_o - k_n \text{ pour } \theta = 0$$

$$|\vec{q}|_{\max} = k_o + k_n \text{ pour } \theta = \pi$$

Rappelons que
$$\int \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}'}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' = \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

Il vient alors :

$$f_n(\theta, \phi) = \frac{8\pi^2 m_e^2}{h^2 q^2} \int \psi_n^* (N - \sum_s e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_s}) \psi_0 d\tau_1 \dots d\tau_N \quad (8)$$

Soit en introduisant la notation :

$$\epsilon_{on}(q) = \int \psi_n^* (N - \sum_s e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_s}) \psi_0 d\tau_1 \dots d\tau_N \quad (9)$$

$$\frac{d\sigma_{on}}{d\Omega}(\vec{q}) = \left(\frac{2m_e^2}{h^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{q^4} \frac{k_n}{k_o} |\epsilon_{on}(\vec{q})|^2 \quad (10)$$

$$d\sigma_{on}(\vec{q}) = \left(\frac{2m_e^2}{h^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{q^4} \frac{k_n}{k_o} |\epsilon_{on}(\vec{q})|^2 2\pi \sin \theta d\theta \quad (11)$$

Comme

$$2q dq = 2k_o k_n \sin \theta d\theta, \text{ l'équation (11) se transforme}$$

en :

$$d\sigma_{on}(\vec{q}) = \frac{8\pi}{a_o^2 k_o^2} \frac{dq}{q^3} |\epsilon_{on}(q)|^2 \quad (12)$$

où $a_o = \text{rayon de Bohr} = \frac{h^2}{me^2}$.

Cette formule est tout à fait générale. Elle s'applique aussi bien à la diffusion élastique qu'à la diffusion inélastique.

I. la - Diffusion élastique

Dans ce cas, on suppose simplement que l'énergie cinétique de l'électron incident est conservée et que l'atome est resté dans son état fondamental.

Dans les équations établies ci-dessus il suffit de poser :

$$k_n = k_o \quad \text{et} \quad \psi_n(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \psi_0(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$$

On trouve donc :

$$\begin{aligned} \epsilon_{el}(\vec{q}) &= \epsilon_{oo}(\vec{q}) = N - \int \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} |\psi_0|^2 d\tau_1 \dots d\tau_N \\ &= N - F(\vec{q}) \end{aligned}$$

où $F(\vec{q})$ est le facteur de forme atomique pour la diffusion des rayons X.

La section efficace différentielle s'écrit alors :

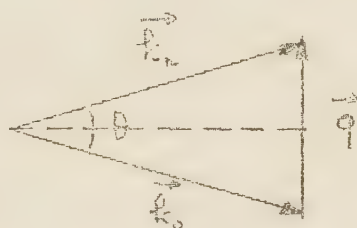
$$d\sigma_{el}(\vec{q}) = \frac{8\pi}{a_0^2 k_0^2} \frac{dq}{q^3} (N - F(\vec{q}))^2 \quad (13)$$

$$\frac{d\sigma_{el}(\vec{q})}{d\Omega} = \frac{4}{a_0^2 q^4} (N - F(\vec{q}))^2 \quad (14)$$

en tenant compte du fait que dans ce cas simple

$$q = 2k_0 \sin \frac{\theta}{2}$$

comme on le voit sur le schéma ci-dessous :



Dans la formule (14), le premier terme représente la diffusion de Rutherford par une charge ponctuelle Ne . Le facteur de forme atomique $F(q)$ traduit l'effet d'écrantage dû aux électrons atomiques.

L'amplitude diffusée élastiquement $f(\theta)$ peut donc être déduite à partir des facteurs de forme atomiques, mais on peut la calculer directement, en utilisant diverses formes mathématiques simples pour représenter le potentiel d'interaction. A partir d'un modèle de Thomas-Fermi,

$$V(r) = - \frac{Ne^2}{r} e^{-r/\mu}$$

où μ est une longueur reliée au rayonde Bohr a_0 par $\mu \propto a_0 N^{-1/3}$, Wentzel (5) a proposé la formule :

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \frac{4}{a_0^2} \frac{N^2}{(q^2 + \frac{1}{\mu^2})^2}$$

qui a l'avantage de montrer clairement la distribution angulaire de l'onde diffusée élastiquement. Quand $q \gg \frac{1}{\mu}$, c'est-à-dire pour des angles supérieurs à quelques 10^{-2} radians, la diffusion élastique par un atome

est du type Rutherford. Par contre pour des angles θ tels que $q \ll \frac{1}{\mu}$, on prévoit un palier car $d\sigma_{el}/d\Omega$ ne dépend plus de θ .

Les valeurs les plus précises de l'amplitude $f(\theta)$ diffusée par un atome en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ sont dues à Ibers et Vainshtein qui les ont calculées dans les deux modèles du champ self-consistent et de Fermi-Dirac. On peut les trouver dans le livre de Hirsch (6).

En résumé la diffusion élastique est liée essentiellement à une interaction nucléaire écrantée en partie par les électrons atomiques. Elle est étendue dans un angle relativement large.

I. 1b - Diffusion inélastique

Supposons d'abord que sous l'influence de l'électron incident un électron atomique a été excité de son niveau n_l à un niveau n_l' . L'atome passe alors de son état fondamental 0 à l'état excité n .

Nous avons vu que la section efficace différentielle correspondante s'écrit :

$$d\sigma_{on}(\vec{q}) = -\frac{8\pi}{a_0^2 k_0^2} \frac{dq}{q} |\epsilon_{on}(q)|^2$$

avec

$$\epsilon_{on}(q) = \int \psi_n^* (N - \sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}) \psi_0 d\tau_1 \dots d\tau_N$$

Le terme nucléaire $\int \psi_n^* N \psi_0 d\tau$ disparaît à cause de l'orthogonalité des fonctions propres. Dans ce cas, ϵ_{on} devient donc :

$$\epsilon_{on} = \int \psi_n^* e^{iqx} \psi_0 d\tau$$

où x représente la position de l'électron atomique n_l .

Dans l'hypothèse d'une diffusion à très petit angle c'est-à-dire pour $q \ll q_c$ tel que $q_c x = 1$, (ce qui peut s'écrire aussi :

$$\theta \ll \theta_1 = \left(\frac{|\Delta E|}{E} \right)^{1/2}$$

et si ΔE n'est pas trop important devant E l'énergie des électrons incidents, on peut développer :

$$e^{iqx} \approx 1 + iqx$$

Où
$$|\varepsilon_{on}(q)|^2 = q^2 |x_{on}|^2$$

(x_{on} représente l'élément de matrice de x , pris entre les états 0 et n de l'atome). Donc :

$$d\sigma_{on}(\vec{q}) = \frac{8\pi}{a_0^2 k_0^2} \frac{dq}{q} |x_{on}|^2 \quad (15)$$

On sait par ailleurs que la probabilité d'absorption ou d'émission d'un photon de fréquence $\omega_{on} = \frac{E_n - E_0}{\hbar}$ est proportionnelle, elle-aussi, au carré de l'élément de matrice du moment dipolaire $|x_{on}|^2$.

De la relation ci-dessus, on conclut que la section efficace de diffusion ne sera importante que pour des transitions optiquement permises.

En poursuivant la comparaison avec l'étude des transitions induites par un rayonnement électromagnétique, il est utile d'introduire la notion de force d'oscillateur généralisée.

En optique, la force d'oscillateur représente la fraction des électrons dans un milieu prenant part à une transition dipolaire de fréquence ω_{on} :

$$f_{on} = \frac{2m\omega_{on}}{\hbar} |x_{on}|^2$$

Par extension, nous pouvons, dans le cas de la diffusion d'une particule chargée par un atome, introduire une force d'oscillateur généralisée :

$$f_{on}(\vec{q}) = \frac{2m\omega_{on}}{\hbar} \frac{|\varepsilon_{on}(\vec{q})|^2}{q^2} \quad (16)$$

qui dans la limite optique $q \rightarrow 0$, se réduit à

$$f_{on}(0) = \frac{2m\omega_{on}}{\hbar} |x_{on}|^2$$

La section efficace différentielle est alors reliée à la force d'oscillateur par la relation :

$$d\sigma_{on}(\vec{q}) = \frac{8\pi}{a_0^2 k_0^2} \frac{\hbar}{2m\omega_{on}} f_{on}(\vec{q}) \frac{dq}{q}$$

qui se transforme en :

$$d\sigma_{on}(q) = \frac{2\pi e^4}{E} \frac{f_{on}(q)}{\hbar\omega_{on}} \frac{dq}{q} \quad (17)$$

(formule que l'on retrouve dans l'article de Swanson et Powell (7)).

Considérons maintenant le cas d'un atome réel avec ses électrons répartis dans les niveaux (n, ℓ, m, m_s) . Sous l'action d'un électron incident, un de ces électrons atomiques va transiter vers un état (n', ℓ', m', m'_s) : l'atome passe de l'état fondamental 0 à un état excité n, $f_{on}(\vec{q})$ étant la force d'oscillateur associée à cette transition.

Une règle de sommation dit que :

$$f = \sum_n f_{on}(\vec{q}) = N$$

↙

Somme étendue à
toutes les transitions
possibles de l'atome à partir
de son état fondamental.

↘

Nombre total d'électrons
dans l'atome

Si nous nous intéressons plus particulièrement à une transition au cours de laquelle un électron appartenant à une sous-couche $n\ell$ transite vers un état d'une sous-couche $n'\ell'$, nous introduisons la force d'oscillateur

$$f_{n\ell; n'\ell'}$$

Il existe une règle de sommation partielle pour toutes les excitations possibles d'un électron $n\ell$

$$f_{n\ell} = \sum_{n'\ell'} f_{n\ell; n'\ell'} = \sum_{n\ell} (1 - \sum_{n''\ell''} f_{n\ell; n''\ell''})$$

où $\sum_{n\ell}$ = nombre d'électrons dans la sous-couche $n\ell$.

$\sum_{n''\ell''}$ est étendue à toutes les transitions interdites par le principe de Pauli. On retrouve en sommant sur toutes les sous-couches $n\ell$:

$$f = \sum_{n\ell} f_{n\ell} = N$$

Calcul de la section efficace totale :

Elle s'obtient par intégration sur tous les angles solides de la section efficace différentielle :

$$\begin{aligned} \sigma_{n\ell; n'\ell'} &= 2\pi \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{n\ell; n'\ell'} \sin \theta \, d\theta \\ &= \int_{|\vec{q}|_{\min}}^{|\vec{q}|_{\max}} (d\sigma)_{n\ell; n'\ell'} \, dq \end{aligned}$$

Le problème est de déterminer les limites d'intégration $q_{\min}$ et $q_{\max}$ quand on utilise la variable q .

Pour la limite inférieure, nous avons vu que $q_{\min} = k_0 - k_n$.
Comme $\frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k_n^2) = \Delta E_{on}$, il en résulte que

$$q_{\min} \sim \frac{\Delta E_{on}}{\hbar v}$$

Pour la limite supérieure il est courant de remplacer $q_{\max}$ par q_c défini précédemment. Rappelons que $q_c \sim \frac{1}{a_{nl}}$ où a_{nl} est le rayon de l'orbite nl considérée et E_{nl} l'énergie correspondante ($E_{nl} \sim -\frac{\hbar^2}{2ma_{nl}^2}$).
On choisit donc :

$$q_{\max} = \frac{(2m\Delta E_{on})^{1/2}}{\hbar}$$

$$\sigma_{on} = \frac{2\pi e^4}{E} \frac{1}{\hbar\omega_{on}} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{f_{on}(q) dq}{q}$$

Pour poursuivre le calcul, il faut chercher une expression simple de la force d'oscillateur $f_{on}(q)$ qui dans la limite des petits angles ne dépend plus de q

$$f_{on}(q) \sim f_{on}(0) = \frac{2m\omega_{on}}{\hbar} |x_{on}|^2$$

Dans la limite où cette approximation est valable, on peut l'extraire de l'intégrale et

$$\sigma_{on} \sim \frac{\pi e^4}{E} \frac{1}{\hbar\omega_{on}} f_{on}(0) \text{Log} \left[\frac{4E}{\Delta E_{on}} \right] \quad (18)$$

Jusqu'à présent, la transition considérée d'un état initial 0 à un état final n correspondait à l'excitation d'un électron d'un niveau nl à un niveau $n'l'$. Aussi

$$f_{on}(0) \propto |x_{nl,n'l'}|^2$$

Dans le cas où l'atome est ionisé, un électron est éjecté avec une énergie $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. La variation d'énergie entre l'état final et l'état initial est alors :

$\Delta E_k = E_+ + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_0$ où E_+ représente l'énergie de l'ion positif isolé. Et dans la formule ci-dessus, il faut remplacer ΔE_{on} par ΔE_k .

d'oscillateur,

La force associée est alors proportionnelle à $|x_{n\ell, K}|^2$.

Un paramètre, très important pour les problèmes de production de rayons X, à savoir la section efficace pour chasser un électron d'un niveau $n\ell$, peut être calculé aisément à partir des formules ci-dessus, en sommant sur tous les niveaux $n'\ell'$ finaux permis. Pour cela on utilise la règle de sommation partielle pour les forces d'oscillateurs $f_{n\ell, n'\ell'}$ et on obtient :

$$\sigma_{n\ell} = \frac{\pi e^4}{E} \frac{f_{n\ell}}{\Delta E} \text{ Log } \frac{4E}{\Delta E} \quad (19)$$

où ΔE représente l'énergie moyenne d'excitation d'un électron $n\ell$.

Cette formule peut être rapprochée de celle proposée par Bethe (4) pour la section efficace totale d'ionisation dans un niveau profond

$$\sigma_I = \frac{\pi e^4}{E} \frac{a_I}{I} \text{ Log } \frac{4E}{I} \quad (19 \text{ bis})$$

où a_I est un facteur de l'ordre de l'unité variant suivant l'atome considéré.

I énergie moyenne d'ionisation

E énergie des électrons incidents.

I. 1c - Extension au cas de la diffusion par un solide

Le traitement de la diffusion simple par un atome isolé est un bon support pour comprendre ce qui se passe dans un solide dans la mesure où la présence des centres diffuseurs voisins peut être considérée comme une simple perturbation. Il s'applique donc correctement à la diffusion élastique et à la diffusion inélastique par excitation de niveaux profonds.

Dans le cas d'un objet amorphe, la section efficace totale de diffusion S par gramme de matière est la somme de toutes les sections efficaces atomiques, soit

$$S = \sigma \frac{N_0}{A}$$

où σ est la somme des contributions élastique σ_e et inélastique σ_i . On en déduit que la distribution angulaire des électrons diffusés par le solide est semblable à celle relative à l'atome isolé.

Dans un cristal, un phénomène de diffusion cohérente par les différents atomes - la diffraction - vient se superposer au phénomène de diffusion simple. On sait que dans le diagramme de diffraction d'un objet cristallin, l'intensité diffusée élastiquement est concentrée dans les taches de Bragg, tandis que l'intensité diffusée inélastiquement présente autour de la tache centrale la répartition due à l'atome isolé. En fait, la situation est un peu plus complexe à cause des processus de diffusion multiple.

Halliday (8) a montré qu'avec un faisceau d'électrons de 50 keV sur un film de carbone de 20 Å d'épaisseur, environ 5% des électrons diffusés avaient subi plus d'une collision. Donc dans le cas des épaisseurs usuellement observées, ce phénomène de diffusion multiple n'est pas du tout négligeable. Il est bon de savoir dans quelle mesure il peut modifier la distribution angulaire des électrons diffusés. Nous ne considérons dans la suite que le cas des objets amorphes. Il est possible de définir un libre parcours moyen relatif à un processus de diffusion déterminé :

$$\text{soit} \quad \lambda_{on} = \frac{1}{N\sigma_{on}} \quad (20)$$

où N = nombre de centres diffuseurs/ unité de volume

σ_{on} = section efficace totale liée, à la diffusion avec excitation d'un atome de son état fondamental à son $n^{i\text{ème}}$ état excité.

Englobant diffusion élastique et inélastique, on définit de même :

$$\lambda_T = \frac{1}{N\sigma_T} \quad (21)$$

où

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_e$$

La probabilité pour qu'un électron soit diffusé n fois en traversant un film d'épaisseur t est donnée par la distribution de Poisson :

$$W_n = \frac{e^{(-t/\lambda_T)}}{n!} \left(\frac{t}{\lambda_T}\right)^n \quad (22)$$

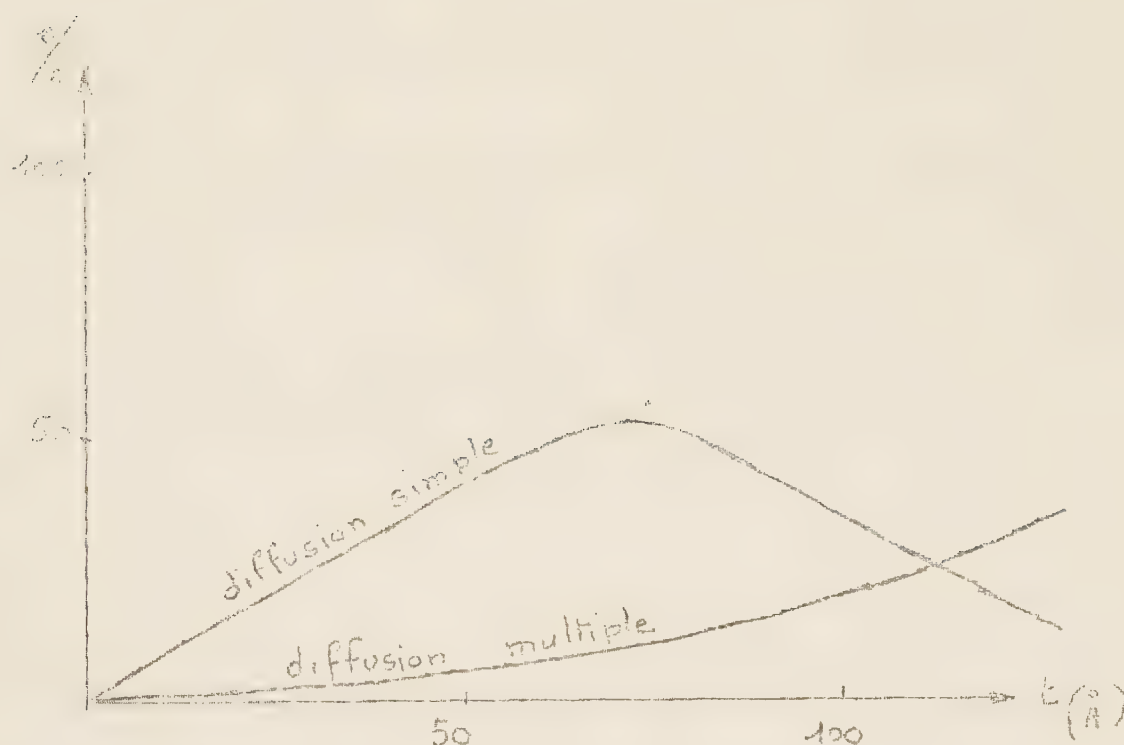
Il s'en suit que la fraction des électrons diffusés est :

$$\frac{\sum_{n=1}^{\infty} W_n}{\sum_{n=0}^{\infty} W_n} = 1 - e^{(-t/\lambda_T)}$$

et que les fractions des électrons diffusés simplement et multipliement sont :

$$\frac{W_1}{\sum_{n=0}^{\infty} W_n} \quad \text{et} \quad \frac{\sum_{n=2}^{\infty} W_n}{\sum_{n=0}^{\infty} W_n}$$

A partir de ces équations, on peut calculer le pourcentage des électrons diffusés une ou plusieurs fois. La courbe suivante due à Halliday, montre le résultat dans le cas d'une couche de carbone et d'électrons incidents de 50 keV ($\lambda_T = 35 \text{ Å}$).



Par ailleurs, Smith et Burge (9) ont montré que les théories de diffusion simple et multiple coïncident jusqu'à des épaisseurs plusieurs fois supérieures au libre parcours moyen des électrons, et que plus le diaphragme d'objectif est petit, plus l'épaisseur utilisable sans dévier notablement de la théorie simple, est importante.

1.1 - Diffusion par les électrons périphériques

Dans un solide, il est usuel de distinguer les électrons de valence plus ou moins libres de se déplacer à travers le réseau et les électrons internes attachés à un ion déterminé.

Pour certains solides la différence est bien nette entre ces deux types d'électrons : c'est le cas des métaux alcalins, des alcalins terreux par exemple. Par contre, pour les métaux de transition ou les métaux nobles, la distinction entre électrons de valence s et électrons internes d ne signifie pas grand-chose. Dans un premier temps, nous négligerons néanmoins ce mélange d'électrons de valence et d'électrons internes et nous considérons une population d'électrons de valence bien définie se déplaçant dans le potentiel périodique des noyaux et des électrons internes.

L'hamiltonien relatif à l'ensemble constitué par l'électron incident rapide et par les électrons de valence du cristal, s'écrit :

$$H = H_0 + H_c + H_i \quad (23)$$

où $-H_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ représente l'énergie cinétique de l'électron incident $i\hbar(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$
 $-H_c = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \right) + 2\pi e^2 \sum_{i,j} \frac{e^{-i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}}{k^2}$ s'applique aux

électrons du cristal. C'est la somme de trois termes : le premier correspond à leur énergie cinétique, le second décrit le potentiel périodique dû aux noyaux et aux électrons profonds et le dernier représente le potentiel d'interaction entre électrons, analysé en composantes de Fourier. L'équation aux valeurs propres $H_c \psi_n = \epsilon_n \psi_n$ relie les fonctions d'onde électroniques exactes ψ_n à l'énergie exacte du système ϵ_n .

$-H_i = \sum_i \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} = \sum_i \frac{4\pi e^2}{k^2} e^{-i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{R})}$ décrit l'interaction entre la particule incidente de coordonnée $\vec{R}$ et les électrons du cristal.

Il est commode d'exprimer les potentiels d'interaction en termes de fluctuation de densité du gaz d'électrons :

$$\begin{aligned} \rho_k &= \int d\tau \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \int d\tau \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \\ &= \sum_i e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \end{aligned} \quad (24)$$

est la composante de vecteur d'onde $\vec{k}$ de la fluctuation de densité électronique $\rho(\vec{r})$ autour de sa valeur moyenne $\rho_0 = n$.

On peut alors écrire :

$$H_i = \sum_k \frac{4\pi e^2}{k^2} \rho_{-k} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (25)$$

$$\text{et } H_c = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \right\} + \sum_k \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_k \rho_{-k} - n)$$

C'est Pines, en particulier, (10) qui a souligné le fait que ρ_k constituait la variable naturelle pour l'étude du problème de perte d'énergie. Un grand nombre d'articles a été consacré à ce sujet : signalons, outre celui de Pines mentionné ci-dessus, ceux de Ferrell (11) et de Nozières et Pines (12) dont nous nous inspirerons abondamment dans la suite de ce chapitre.

I. 2a - Fonction perte d'énergie

La probabilité par unité de temps $\frac{dW}{dt}(\vec{q}, \omega)$ pour que l'électron incident cède aux électrons du cristal une quantité de mouvement $\hbar\vec{q}$ et une énergie $\hbar\omega$ se calcule par la méthode des perturbations dépendant du temps. En se limitant au premier ordre, on trouve :

$$\frac{dW}{dt}(\vec{q}, \omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{4\pi e^2}{q^2} \right)^2 \sum_n |(\rho_q)_{n0}|^2 \delta(\omega_{n0} - \omega) \quad (26)$$

où $\hbar\omega_{n0} = \epsilon_n - \epsilon_0$ est la différence d'énergie entre l'état excité ψ_n et l'état fondamental ψ_0

$$(\rho_q)_{n0} = \langle \psi_n | \rho_q | \psi_0 \rangle$$

est l'élément de matrice correspondant à la même transition entre l'état ψ_0 et l'état ψ_n .

Dans un tel calcul, l'approximation de Born est contenue implicitement, car la vitesse de la particule incidente $\vec{V}_0$ est supposée constante et la réponse du système d'électrons linéaire.

Une autre formulation consiste à introduire une constante diélectrique longitudinale $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ qui traduit la réponse du système d'électrons à un champ longitudinal $E(\vec{q}, \omega)$ variable dans l'espace et dans le temps (voir Pines (13) p. 121).

Pour calculer $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ on introduit adiabatiquement dans le système d'électrons une charge test extérieure de densité $\rho_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$, telle que

$$\rho_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{q}, \omega} \rho_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (27)$$

Cette charge extérieure interagit avec le gaz d'électrons et y introduit des fluctuations de densité qui ont pour transformées de Fourier

$$\rho(\vec{q}, \omega)$$

Par définition :

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} = 1 + \frac{\langle \rho(\vec{q}, \omega) \rangle}{\rho_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega)} \quad (28)$$

où la moyenne est prise sur tous les états du système.

On calcule $\langle \rho(\vec{q}, \omega) \rangle$ en appliquant la méthode ordinaire des perturbations dépendant du temps au problème des électrons interagissant entre eux et avec la charge extérieure. L'interaction est décrite en ajoutant à l'hamiltonien du système d'électrons libres :

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_k \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_k^* \rho_k - n)$$

un terme de la forme

$$H_{\text{int}} = \sum_{\vec{q}, \omega} \frac{4\pi e^2}{q^2} \rho_{\vec{q}}^* \rho_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) e^{-i\omega t} e^{i\eta t}$$

où η faible $\rightarrow 0$.

On trouve alors :

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} = 1 - \frac{4\pi e^2}{\hbar^2 q^2} \sum_n |(\rho_q)_{\text{no}}|^2 \times \left\{ \frac{1}{\omega_{\text{no}} - \omega - i\eta} + \frac{1}{\omega_{\text{no}} + \omega + i\eta} \right\} \quad (29)$$

Utilisant la relation $\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x - a + i\eta} = P \frac{1}{x - a} - i\pi \delta(x - a)$

$$\text{Re} \frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} = 1 - \frac{4\pi e^2}{\hbar^2 q^2} \sum_n |(\rho_q)_{\text{on}}|^2 \frac{\omega_{\text{no}}^2}{\omega_{\text{no}}^2 - \omega^2} \quad (30)$$

$$\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} = - \frac{4\pi e^2}{\hbar^2 q^2} \sum_n |(\rho_q)_{\text{no}}|^2 \left\{ \delta(\omega_{\text{no}} - \omega) - \delta(\omega_{\text{no}} + \omega) \right\}$$

et comme le système était initialement dans son état fondamental, tous les ω_{no} sont positifs.

En comparant avec l'expression précédemment obtenue pour $\frac{dW}{dt}(\vec{q}, \omega)$, on arrive à la relation bien connue :

$$\frac{dW(\vec{q}, \omega)}{dt} = - \frac{8\pi e^2}{\hbar q^2} \operatorname{Im} \frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} \quad (31)$$

Le transfert d'énergie au système est donc déterminé par la fonction $\operatorname{Im} \frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)}$ appelée fonction perte d'énergie. L'analyse des pertes d'énergie caractéristiques que subit un faisceau d'électrons à la traversée d'un solide se ramène donc à la détermination des maximums de cette fonction.

La constante diélectrique a plusieurs propriétés importantes découlant des relations de causalité (la réponse $\langle \rho \rangle$ du gaz d'électrons doit suivre l'introduction de la charge témoin). Les fonctions $\frac{1}{\epsilon}(\vec{q}, \omega)$ et $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ étant analytiques dans le demi-plan supérieur (leurs seules singularités résidant sur l'axe réel), elles satisfont aux relations de Kramers-Kronig permettant de relier leurs parties réelles et imaginaires.

Le comportement asymptotique de $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ pour les larges fréquences peut être obtenu en développant (29) en puissances de $\frac{\omega_{no}}{\omega}$

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} 1 - \frac{8\pi e^2}{\hbar q^2 \omega^2} \sum_n \omega_{no} |(\rho_q)_{no}|^2 \quad (32)$$

De même que nous l'avons fait dans le cas de l'atome isolé, il est commode d'introduire des forces d'oscillateurs généralisées

$$f_{on}(\vec{q}, \omega) = \frac{2m}{\hbar q^2} \omega_{no} |(\rho_q)_{on}|^2 \quad (33)$$

qui satisfont à une relation de sommation simple :

$$\sum_n f_{on}(\vec{q}, \omega) = n \quad (34)$$

où n = nombre d'électrons de valence par unité de volume. Donc :

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

où $\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}$ = fréquence de plasma.

I. 2b - Nature des excitations du gaz d'électrons

Pour discuter le spectre des excitations créées dans le solide, deux approches sont possibles, l'une à l'échelle microscopique à partir des équations de Schrödinger et l'autre à l'échelle macroscopique, qui consiste à calculer la fonction perte d'énergie à partir de la constante diélectrique. Cette seconde méthode est en effet raisonnablement bonne car le potentiel coulombien entre les électrons agit à longue portée. Avant d'aborder le cas du solide réel, il est bon de rappeler les principaux résultats obtenus par Bohm et Pines (14) dans un modèle d'électrons libres.

I.2b - a) Gaz d'électrons libres

Dans ce modèle qui s'applique relativement bien aux métaux alcalins par exemple, on néglige l'aspect périodique du réseau cristallin en remplaçant les ions par un fond continu de charge positive.

La longue portée de l'interaction coulombienne entre électrons se manifeste alors de deux façons :

- par l'écrantage du potentiel électrostatique sur une distance $\lambda_{TF} = \frac{1}{k_{TF}} = \left(\frac{\epsilon_0}{4\pi n e^2} \right)^{1/2}$ de l'ordre de 0,5 à 1 Å pour les concentrations métalliques usuelles.
- par l'existence d'oscillations collectives : on peut le voir facilement à partir de l'équation du mouvement relative à ρ_k :

$$\ddot{\rho}_k = \frac{1}{i} \frac{1}{\hbar} \left[\rho_k, H_c \right] \quad \text{où}$$

$$H_c = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_k' \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_k^x \rho_k - n)$$

En effet :

$$\ddot{\rho}_k + \omega_p^2 \rho_k = - \sum_i \left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{p}_i}{m} + \frac{p_i^2}{2m} \right)^2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} - \sum_{q \neq k} \frac{4\pi e^2}{q^2} \vec{q} \cdot \vec{k} \rho_{k-q} \rho_q \quad (35)$$

où $\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2}$ est la fréquence de plasma du gaz d'électrons. On en déduit que ρ_k oscille avec une fréquence ω_p si on néglige les deux termes à droite dans l'équation ci-dessus :

- le premier est de l'ordre de $q \cdot v_F \rho_k$

- le second contient les produits de deux composantes différentes de la densité électronique. Le négliger revient à effectuer ce que l'on appelle l'approximation de la phase aléatoire (APA).

Dans le cadre de l'APA, la condition pour qu'il y ait excitation collective du gaz d'électrons libres est donc :

$$q^2 v_F^2 \ll \omega_p^2 \quad q \ll k_c$$

(k_c ou k_{TF} défini ci-dessus).

Dans ces conditions, le plasmon peut être considéré comme une excitation individuelle propre au gaz d'électrons possédant sa courbe de dispersion :

$$\omega^2(q) = \omega_p^2 + q^2 v_F^2 + \dots$$

ceci tant que $q < k_c$, k_c représentant le vecteur d'onde maximum pour lequel le plasmon est un mode indépendant d'excitation.

Pour calculer la fonction partie d'énergie, le traitement le plus simple est celui de Hartree-Fock. Celui-ci consiste à négliger l'interaction coulombienne entre les électrons pour la détermination des éléments de matrice et des fréquences d'excitation qui interviennent dans l'expression de $\epsilon(\vec{q}, \omega)$. Les fonctions d'ondes électroniques sont alors des déterminants de Slater d'ondes planes. Dans ce cas :

$$\frac{1}{\epsilon_{HF}(\vec{q}, \omega)} = 1 - 4\pi\alpha_1(\vec{q}, \omega)$$

Le calcul des éléments de matrice $(\rho_q)_{on}$ est particulièrement simple : ils sont égaux à 1 pour toute transition permise par le principe de Pauli et à 0 pour toute transition interdite. Dans ces conditions

$$4\pi\alpha_1 = \frac{8\pi e^2}{k_q^2} \sum_n \frac{|(\rho_q)_{on}|^2 \omega_{no}}{\omega_{no}^2 - \omega^2} \quad (\text{partie réelle})$$

(36a)

$$= \frac{3\pi e^2}{q^2} \sum_{\substack{p < k_F \\ |\vec{p}+\vec{q}| > k_F}} \frac{E(\vec{p}+\vec{q}) - E(\vec{p})}{[E(\vec{p}+\vec{q}) - E(\vec{p})]^2 - \omega^2}$$

$$4\pi\alpha_2 = \frac{4\pi^2 e^2}{k_q^2} \sum_n |(\rho_q)_{on}|^2 \delta(\omega - \omega_{no}) \quad (\text{partie imaginaire})$$

$$= \frac{4\pi^2 e^2}{k_q^2} \sum_{\substack{p < k_F \\ |\vec{p}+\vec{q}| > k_F}} \delta\left[\omega - \frac{1}{\hbar} (E(\vec{p}+\vec{q}) - E(\vec{p}))\right] \quad (36b)$$

Donc

$$\left(\text{Im} \frac{1}{\epsilon}\right)_{\text{HF}} \omega = \epsilon_2 \quad (37)$$

Le spectre des pertes d'énergie correspond alors à toutes les transitions possibles, avec transfert de la quantité de mouvement $\vec{q}$, compatibles avec le principe de Pauli.

L'influence de l'interaction coulombienne peut être introduite dans le cadre de l'approximation des phases aléatoires. Celle-ci consiste à calculer la réponse $\langle \rho(\vec{q}, \omega) \rangle$ à une charge extérieure $\rho_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega)$ en ne prenant en considération que la partie de l'interaction coulombienne qui dépend du transfert de moment $\vec{q}$. De façon très générale :

$$\epsilon_{\text{APA}}(\vec{q}, \omega) = 1 + 4\pi\alpha(\vec{q}, \omega) \quad (38)$$

Les expressions des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique ont été calculées en détail par Lindhard (15) et sont représentées dans le livre de Pines (13) à la page 145.

La fonction perte d'énergie $\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)_{\text{APA}}} = - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$ diffère du résultat en Hartree-Fock par l'addition d'un terme $|\epsilon_{\text{APA}}^2|^2 = \epsilon_1^2 + \epsilon_2^2$ au dénominateur.

Dans le spectre de pertes d'énergie, nous en déduisons deux différences importantes par rapport au modèle de Hartree-Fock :

- La probabilité des transitions individuelles de fréquence ω_{no} est réduite par un facteur $\left(\frac{\kappa_{\text{TF}}}{q}\right)^4$, considérable dans le domaine des faibles $\vec{q}$. Ceci correspond au fait que le champ de chaque électron est très écranté par ses voisins.
- Dans le domaine des hautes fréquences, pour $\omega > (\omega_{\text{no}})_{\text{max}}$, il y a apparition d'un pic pour une valeur ω_0 telle que $\epsilon_1(\omega_0) = 0$, alors qu'en H.F. il n'y aurait aucune contribution à la fonction perte d'énergie car pour ces fréquences $\epsilon_2 = 0$. On peut déterminer la relation de dispersion de cette excitation typiquement collective à partir de l'équation $\epsilon_1 = 0$, où

$$\epsilon_1(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_n \frac{f_{\text{on}}}{\omega^2 - \omega_{\text{no}}^2} \quad (39)$$

Dans ce domaine $\omega \gg \omega_{\text{no}}$

$$\epsilon_1(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_n \frac{f_{\text{on}}}{\omega^2} \left(1 + \frac{\omega_{\text{no}}^2}{\omega^2}\right)$$

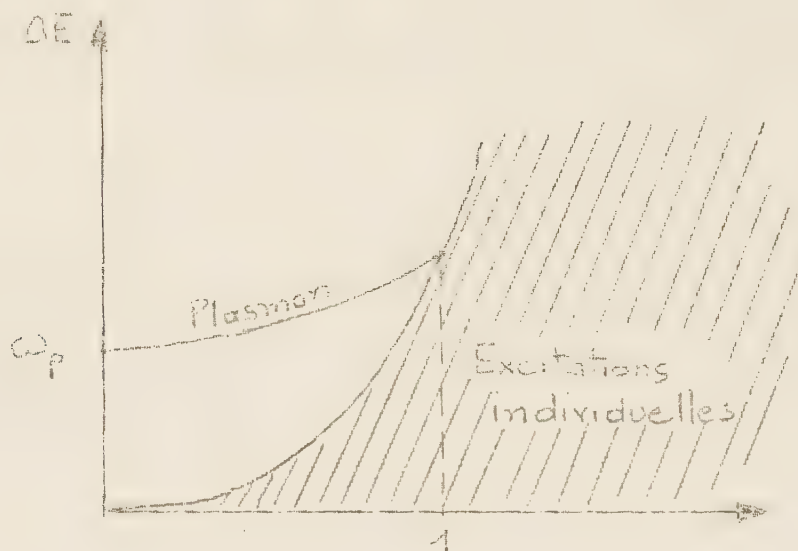
En utilisant la règle de sommation des forces d'oscillateurs on trouve :

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \left\{ 1 + \frac{3}{5} \frac{q^2 v_F^2}{\omega^2} \right\}$$

D'où la relation de dispersion des plasmons :

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{3}{5} q^2 v_F^2 + \dots \quad (40)$$

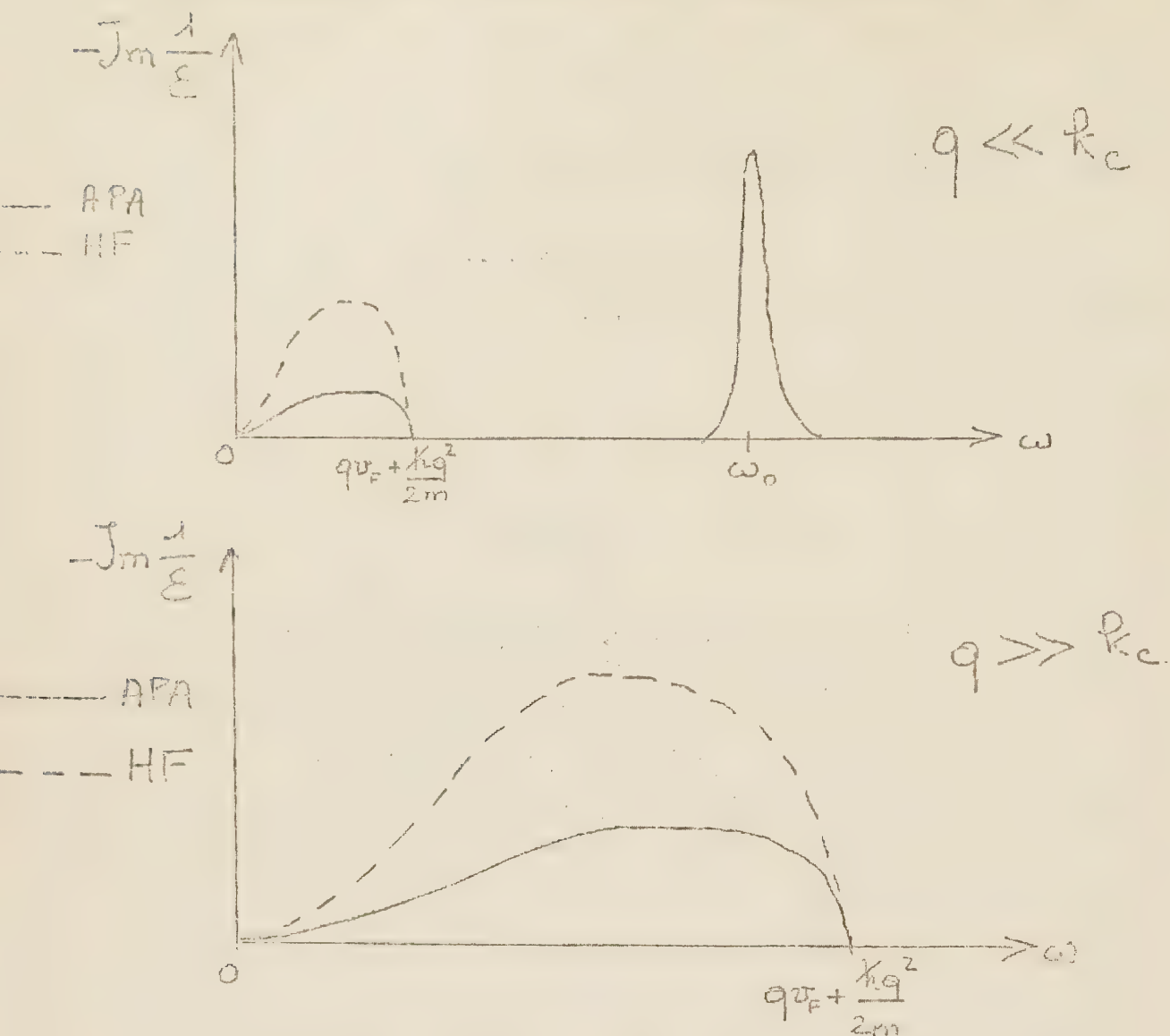
représentée sur le schéma ci-contre :



En conclusion, dans ce modèle d'électrons libres, le spectre de pertes d'énergie se compose :

- pour des faibles transferts de quantité de mouvement, $q < k_c$, d'une faible bosse correspondant aux excitations individuelles permises par le principe de Pauli et principalement d'un pic dû à l'excitation d'un plasmon
- pour des transferts de quantité de mouvement importants $q > k_c$, le plasmon est amorti et cesse rapidement d'être le mode d'excitation principal. On trouve seulement des excitations de paires électron - trou .

Ces résultats sont rassemblés dans les figures suivantes :



I. 2b - β) Electrons dans un solide réel

Il est bien connu que la structure de bandes est une conséquence du potentiel périodique associé au réseau cristallin. Les électrons ne peuvent alors occuper que certains états d'énergie répartis dans des bandes d'énergie permise séparées par des bandes d'énergie interdite. Deux types d'excitations individuelles sont donc possibles : des transitions intrabandes qui ressemblent beaucoup à celles décrites dans le modèle des électrons libres et des transitions interbandes qui peuvent modifier considérablement le spectre des excitations du cristal.

Un argument semi-classique dû à Mott (16) permet de prévoir l'influence de ces transitions interbandes ; il pourra être étendu simplement pour prendre en considération les effets de polarisabilité de coeur négligés jusqu'à présent. Chaque électron de vecteur d'onde $\vec{k}$ est décrit au moyen d'une série d'oscillateurs de fréquence $\omega_{\vec{k},\vec{k}}$ correspondant aux transitions interbandes possibles, et de force d'oscillateur $f_{\vec{k},\vec{k}}$. Une telle notation est liée à une représentation en schéma de zones étendu et $\vec{k}$ désigne alors un vecteur du réseau réciproque.

La loi de sommation sur les forces d'oscillateurs s'écrit :

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},\vec{k}} &= \left(\frac{m}{m^*} + \sum_{\vec{k} \neq 0} f_{\vec{k},\vec{k}} \right) = 1 \\ \sum_{\vec{k},\vec{k}} f_{\vec{k},\vec{k}} &= \sum_{\vec{k}} \left(\frac{m}{m^*} + \sum_{\vec{k} \neq 0} f_{\vec{k},\vec{k}} \right) = n \end{aligned} \quad (41)$$

(voir par exemple Wilson (17) p. 46).

Le terme $f_{k0} = \frac{m}{m^*}$ décrit les transitions intrabandes. Mott montre que l'équation de mouvement pour un oscillateur $X_{\vec{k}\vec{k}}$ est :

$$m \ddot{X}_{\vec{k}\vec{k}} = - m \omega_{\vec{k}\vec{k}}^2 X_{\vec{k}\vec{k}} - 4\pi e^2 \sum_{\vec{k}\vec{k}} f_{\vec{k}\vec{k}} X_{\vec{k}\vec{k}} \quad (42)$$

où le premier terme traduit la force de liaison au réseau et le second la force de polarisation.

Une solution oscillatoire de fréquence ω est donc

$$X_{\vec{k}\vec{k}} = \frac{4\pi e^2/m}{\omega^2 - \omega_{\vec{k}\vec{k}}^2} \sum_{\vec{k}\vec{k}} f_{\vec{k}\vec{k}} X_{\vec{k}\vec{k}} \quad (43)$$

et en multipliant par $f_{\vec{k}\vec{k}}$ et en sommant puis en divisant par $\sum_{\vec{k}\vec{k}} f_{\vec{k}\vec{k}} X_{\vec{k}\vec{k}}$ on trouve la relation de dispersion pour la fréquence d'oscillation collective :

$$1 = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\vec{k}\vec{k}} \frac{f_{\vec{k}\vec{k}}}{\omega^2 - \omega_{\vec{k}\vec{k}}^2} \quad (44)$$

Nous pouvons déduire plusieurs conséquences de cette formule :

- pour le gaz d'électrons libres, $\omega_{kK} = 0$ et $\sum_{kK} f_{kK} = n$. On retrouve la fréquence de plasma :

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \quad (45)$$

- ce résultat reste valable tant que tous les ω_{kK} pour lesquels la force d'oscillateur est importante, sont bien inférieurs à ω .
- dans le cas d'un isolant idéal qui possède une fréquence caractéristique d'excitation ω_0 dont la force d'oscillateur est égale à 1, on trouve :

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \frac{4\pi n_v e^2}{m} \quad (46)$$

où n_v représente la densité des électrons de la bande de valence.

La fréquence caractéristique pour les électrons au sommet de la bande de valence peut être profondément altérée par l'interaction électronique représentée par le terme $4\pi n_v e^2/m$. Et même, si $\omega_0^2 \ll 4\pi n_v e^2/m$, l'isolant peut se comporter comme un gaz d'électrons libres de densité n_v dans la mesure où on s'intéresse à sa fréquence d'oscillation.

Par contre, si les transitions interbandes ω_{kK} possédant une force d'oscillateur appréciable, sont comparables à $4\pi n_v e^2/m$, le problème est plus complexe et nous le discuterons par la suite car c'est ce qui se passe dans les "solides rares" pour lesquels la bande d'énergie interdite est très large (entre 10 et 15 eV).

Pour tenir compte de l'influence des électrons profonds, il suffit d'étendre la relation de dispersion :

$$1 = \frac{4\pi e^2}{m} \left\{ \sum_{kK} \frac{f_{kK}}{\omega^2 - \omega_{kK}^2} + \sum_i \frac{f_i}{\omega^2 - \omega_i^2} \right\} \quad (47)$$

où on a représenté les électrons profonds par suite d'oscillateurs de fréquence ω_i , de force f_i avec $\sum_i f_i = n_i =$ densité d'électrons profonds.

Tant que $\omega_i \gg \omega$, l'effet des électrons profonds sur les électrons de conduction reste faible. Mais dans des cas plus complexes (métaux de transition, métaux nobles) il y a mélange important des électrons s et d et par conséquent des effets notables tels que élargissement et déplacement

notable du pic de plasma. On les traite généralement en introduisant une polarisabilité statique de coeur, et on trouve $\omega^2 = \omega_p^2 / \epsilon_i$ où

$$\epsilon_i = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum \frac{f_i}{\omega_p^2}$$

On peut retrouver ces résultats sous une forme plus élaborée à partir de l'équation de Schrödinger.

L'hamiltonien des électrons de valence peut s'écrire :

$$H_c = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \right\} + \sum_k' \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_k^\dagger \rho_k - \dots)$$

La suite du calcul se déduit de celui accompli dans le modèle d'électrons libres en prenant certaines précautions :

- les fréquences ω_{no} ne sont plus simplement les fréquences d'excitation d'un électron libre, mais doivent tenir compte des restrictions introduites par la théorie des bandes

- les éléments de matrice de la fluctuation de densité sont calculés entre la fonction d'onde de l'état fondamental et la fonction d'onde de l'état excité :

$$(\rho_k)_{no} = \langle \psi_n | \rho_k | \psi_o \rangle$$

Dans le modèle des électrons libres, les fonctions d'onde électroniques sont des déterminants de Slater d'ondes planes. Dans le cas du solide réel, on les construit comme déterminants de Slater à partir des ondes de Bloch, fonctions propres de l'opérateur :

$$H_c = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \right\}$$

Ces ψ_n ne représentent pas les fonctions électroniques réelles mais en sont très proches quand l'effet de l'interaction coulombienne sur le mouvement des électrons est faible.

L'équation du mouvement pour ρ_k s'écrit alors :

$$\left[\frac{\partial^2 \rho_k}{\partial t^2} + \omega_p^2 \rho_k \right]_{no} = - \omega_{no}^2 (\rho_k)_{no} + \sum_{k' \neq k} \frac{4\pi e^2}{m(k')^2} \vec{k} \cdot \vec{k}' (\rho_{k'-k} \rho_k)_{no} \quad (48)$$

Le second terme à droite représente l'interaction non linéaire entre les différentes fluctuations de densité ; comme dans le cas des électrons libres, nous le négligerons, c'est l'approximation des phases aléatoires. Le comportement général des électrons dans le solide dépend alors de la valeur relative des deux fréquences caractéristiques d'excitation des électrons ω_p et ω_{no} .

Deux cas extrêmes peuvent se produire :

a) Pour toutes les transitions $\psi_0 \rightarrow \psi_n$ avec un élément de matrice notable $(\rho_k)_{no}$, on a $\omega_{no} \gg \omega_p$. Les forces de liaison entre les électrons et le réseau sont plus importantes que les forces électrostatiques entre les électrons. Le déplacement des charges sous un champ électrique externe est faible et le solide possède donc une faible polarisabilité électronique. Ce comportement est idéal ; dans la réalité, les gaz rares solidifiés représentent la catégorie de solides qui s'en rapprochent le plus. On conçoit alors l'intérêt d'entreprendre une étude des excitations dans le néon, l'argon, le krypton et le xénon solides.

b) Dans l'autre hypothèse, $\omega_{no} \ll \omega_p$. L'équation d'évolution de ρ_k se rapproche de :

$$\frac{d^2 \rho_k}{dt^2} + \omega_p^2 \rho_k = 0$$

très connue dans le modèle d'électrons libres. Les corrélations coulombiennes sont bien plus importantes que les forces de liaison au réseau. Le spectre d'excitations caractéristiques en est profondément altéré et tend à ne montrer qu'un seul pic aigu au voisinage de ω_p . Ceci signifie physiquement que la fréquence de plasma est si élevée que pendant la durée d'une vibration ($\sim \frac{1}{\omega_p}$), l'électron n'a pas le temps de sentir qu'il est lié au réseau. Et ceci est indépendant de la nature métallique ou isolante du solide tant qu'on s'intéresse au comportement à haute fréquence des électrons dans le solide.

Parlons maintenant en termes de constante diélectrique. C'est une simple généralisation du traitement dans le cadre du modèle d'électrons libres en prenant en considération, comme nous l'avons déjà souligné, les effets de la structure de bande (transitions interbandes et intrabandes) et le calcul des éléments de matrices à partir de fonctions de Bloch.

Mais les résultats suivants sont toujours valables :

$$\frac{1}{\epsilon_{HF}} = 1 - 4\pi\alpha$$

$$\epsilon_{APA} = 1 + 4\pi\alpha$$

où

$$4\pi\alpha_1(\vec{q}, \omega) = \frac{8\pi e^2}{\hbar^2 q^2} \sum_n \frac{|(\rho_q)_{on}|^2 \omega_{no}}{\omega_{no}^2 - \omega^2} = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_n \frac{f_{on}}{\omega_{no}^2 - \omega^2} \quad (49a)$$

$$\begin{aligned} 4\pi\alpha_2(\vec{q}, \omega) &= \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 q^2} \sum_n |(\rho_q)_{on}|^2 \delta(\omega - \omega_{no}) \\ &= \frac{2\pi^2 e^2}{m} \sum_n \frac{f_{on}}{\omega_{no}} \delta(\omega - \omega_{no}) \end{aligned} \quad (49b)$$

Les forces d'oscillateurs $f_{on}(\vec{q}) = \frac{2m \omega_{no}}{\hbar^2 q^2} |(\rho_q)_{on}|^2$

obéissent à la loi de sommation

$$\sum_n f_{on}(\vec{q}) = n$$

Les transitions caractérisées par f_{on} et ω_{no} sont de deux types. Pour les transitions intrabandes, dans la limite $q \rightarrow 0$, on trouve :

$$|(\rho_q)_{on}|^2 = 1 \quad \text{et} \quad \omega_{no} \propto \vec{q} \cdot \vec{v}_o$$

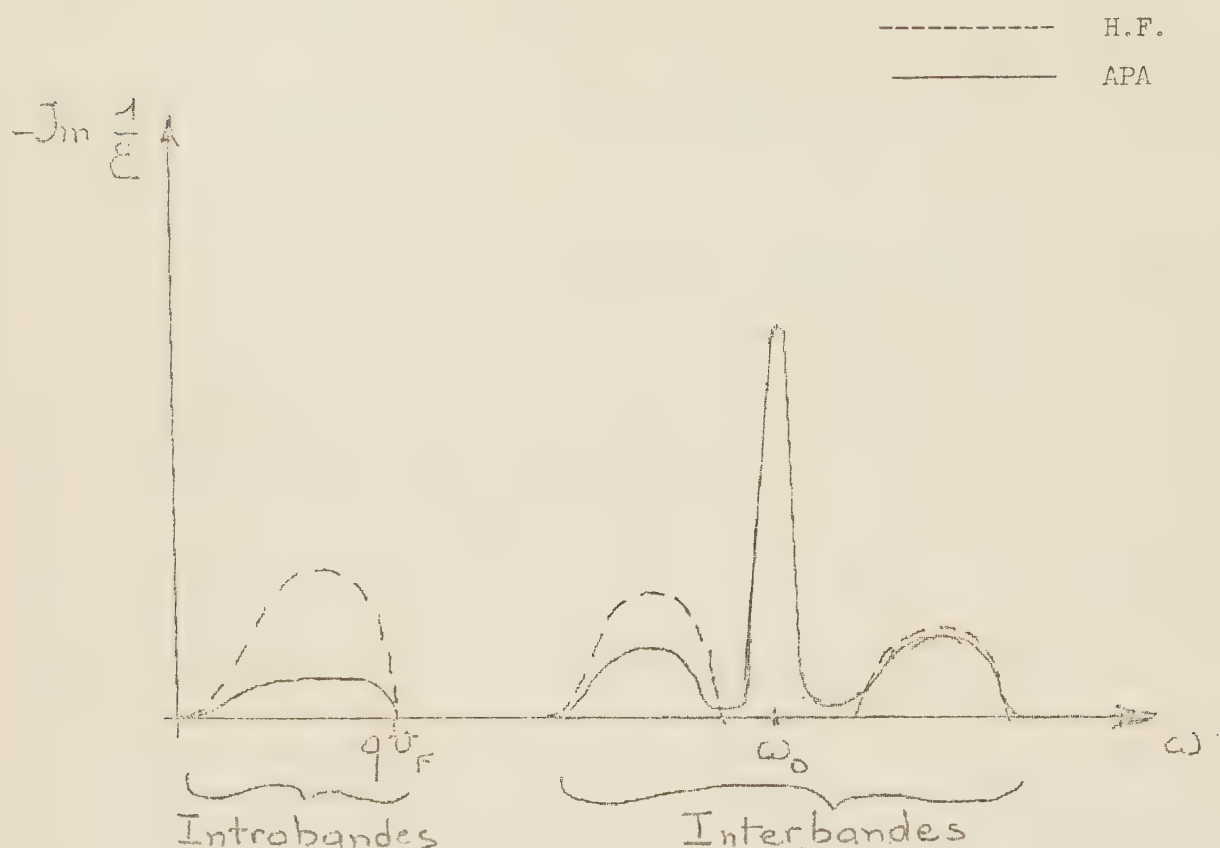
pour les transitions permises.

Quant aux transitions interbandes, elles sont dans la même limite caractérisées par $|(\rho_q)_{on}|^2 \propto q^2$ et ω_{no} indépendant de q . On peut en déduire le spectre des pertes d'énergie caractéristiques:

→ Dans le cadre de l'approximation de H.F. on peut prévoir deux groupes d'excitations individuelles, l'un correspondant aux intrabandes et ayant pour maximum $\vec{q} \cdot \vec{v}_F$ et un autre associé aux transitions vers les bandes supérieures.

- Dans le cadre de l'approximation des phases aléatoires, l'interaction coulombienne se traduit par un effet d'écrantage en q^4/k_c^4 pour les transitions intrabandes et $\langle \omega_{on} \rangle^4 / \omega_p^4$ pour les transitions interbandes de faible énergie et l'apparition d'excitations collectives pour les racines de $\epsilon_1(\omega) = 0$.

L'ensemble de ces résultats est résumé dans la figure suivante :



Comme il y a quelque recouvrement entre les énergies de plasmons et les énergies d'excitations individuelles, la distinction entre modes collectifs et individuels n'est pas aussi complète que dans le cas des électrons libres.

I. 2c - Excitations créées par une particule chargée incidente de moyenne énergie

Le spectre des excitations du gaz d'électrons d'un solide, bien déterminé par la connaissance de la fonction $\epsilon(\vec{q}, \omega)$, est caractérisé en particulier par un pic dû aux oscillations collectives du gaz d'électrons. L'énergie de ce plasmon est trop élevée pour que celui-ci soit activé thermiquement. Par contre, une particule incidente rapide possède suffisamment d'énergie pour exciter un mode de plasma.

Il est donc intéressant de déterminer la section efficace différentielle de diffusion d'un électron incident après avoir interagi avec le gaz des électrons du solide. Le traitement diélectrique proposé par Hubbard (18) est particulièrement approprié car c'est la partie à longue distance de l'interaction coulombienne qui détermine dans sa quasi-totalité les excitations du solide.

L'électron incident représenté par la distribution de charge appropriée;

$$\rho(\vec{r}, t) = e \delta(\vec{r} - \vec{V}_0 t)$$

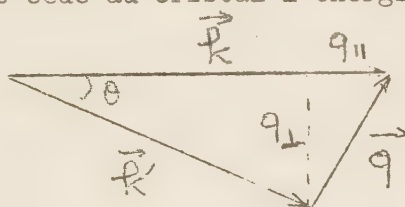
crée un champ électrique que l'on peut considérer comme une perturbation agissant sur les électrons du solide. Cette perturbation induit des transitions d'énergie $\hbar\omega$ et de moment $\hbar\vec{q}$. Utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps Hubbard a calculé la probabilité par unité de longueur de chemin parcouru pour que l'électron incident soit diffusé dans un angle compris entre $\theta + d\theta$ et subisse une perte d'énergie $\hbar\omega$. On en déduit immédiatement, comme Raether (19) l'a montré, la section efficace différentielle par électron de valence :

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \frac{1}{2\pi^2 n a_0} \cdot \frac{1}{E_0} \cdot \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \cdot \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (50)$$

$$\text{où } \theta_E = \frac{\Delta E}{2E_0} ,$$

où n est le nombre d'électrons par unité de volume participant à l'excitation. Cette expression décrit la section efficace différentielle pour une perte d'énergie ΔE indépendamment de sa nature. On en déduit que quelle soit l'excitation créée dans le cristal, la distribution angulaire des électrons diffusés présente une variation analogue en fonction de l'angle θ .

Représentons schématiquement un processus de diffusion dans lequel un électron incident cède au cristal l'énergie ΔE et le moment $\hbar\vec{q}$



Les lois de conservation du moment et de l'énergie s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{q} = \vec{k} - \vec{k}' \\ \Delta E = E(\vec{k}) - E(\vec{k}') \end{array} \right.$$

Donc $q^2 = q_{\perp}^2 + q_{\parallel}^2 = (k\theta)^2 + (\Delta k)^2$

Or $\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta E}{2E_0} = \theta_E$ soit $q^2 = k^2 (\theta^2 + \theta_E^2)$ (51)

Quand $\theta = 0$ $q_{\min} = k\theta_E$

et pour $\theta \gg \theta_E$ $q = k\theta$

En particulier dans le cas d'un gaz d'électrons libres dont le spectre contient seulement un pic de plasma, la fonction perte d'énergie s'écrit:

$$-\text{Im} \frac{1}{\epsilon} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \delta(\omega - \omega_p) \quad (52)$$

et si on intègre $\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} dE$, on retrouve en appliquant la relation

$$-\int_0^{\infty} \text{Im} \frac{1}{\epsilon(\omega)} d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p$$

la loi simple établie par Ferrell (11) :

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{2\pi n a_0} \frac{\theta_E}{\theta^2 + \theta_E^2} \quad (53)$$

Pour mieux comprendre la similitude des distributions angulaires des électrons ayant excité un plasmon ou un électron individuel, on peut écrire cette formule différemment. En effet si on remarque que $q dq = k^2 \theta d\theta$, dans le cas d'un plasmon unique $d\sigma$ devient

$$\begin{aligned} d\sigma &= \frac{1}{2\pi n a_0} \frac{\hbar \omega_p}{2E_0} \frac{k^2}{q} 2\pi \theta d\theta \\ &= \frac{1}{n a_0} \frac{\hbar \omega_p}{2E_0} \frac{dq}{q} \\ &= \frac{4\pi e^4}{2E_0} \frac{1}{\hbar \omega_p} \frac{dq}{q} \end{aligned}$$

Quand le spectre n'est plus aussi simple, une fraction seulement des électrons participent à l'excitation d'un plasmon : désignons par $f_p(q)$ cette fraction et

$$d\sigma_p = \frac{4\pi e^4}{mv^2} \frac{f_p(q)}{\hbar\omega_p} \frac{dq}{q} \quad (54)$$

Rappelons que la section efficace différentielle pour une transition individuelle est :

$$d\sigma_{on} = \frac{4\pi e^4}{mv^2} \frac{f_{on}(q)}{\hbar\omega_n} \frac{dq}{q} \quad (17)$$

et dans le cas qui nous intéresse, les forces d'oscillateurs obéissent à la règle de sommation : $f_p + \sum_n f_{on} = 1$.

La section efficace totale pour l'excitation d'un plasmon se calcule en intégrant la formule (53)

soit de 0 à $\theta_c = \frac{k_c}{k}$ en fonction de θ

soit de q_{min} à k_c en fonction de q .

On obtient

$$\sigma_p = \frac{\hbar\omega_n}{2na_oE_o} \text{Log} \frac{\theta_c}{\theta_E} \quad (55)$$

ou

$$\sigma_p = \frac{4\pi e^4}{mv^2 \hbar\omega_p} \frac{f_p(o)}{2} \text{Log} \frac{\theta_c}{\theta_E}$$

(en supposant $f(q) = f(o)$ sur tout l'intervalle d'intégration car q reste très faible).

A une section efficace totale on peut faire correspondre un libre parcours moyen pour la production d'un plasmon, à savoir :

$$\Lambda = \frac{1}{n \sigma} = \frac{2a_oE_o}{\Delta E} \frac{1}{\text{Log} \frac{\theta_c}{\theta_E}} \quad (56)$$

I. 2d - Comparaison avec d'autres méthodes expérimentales

Les spectres de pertes d'énergie peuvent être interprétés à partir de la constante diélectrique $\epsilon(\vec{q}, \omega)$. Il est donc souhaitable de considérer les autres propriétés du système qui sont déterminées par $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ et qui peuvent être comparées avec l'information dérivée des pertes d'énergie caractéristiques.

L'idée la plus simple est de comparer l'effet d'une charge incidente et l'effet d'un champ électromagnétique sur les électrons du solide. Mais une différence essentielle est que le champ induit par l'électron rapide est typiquement longitudinal alors que celui qui accompagne une onde lumineuse est transversal. Il faut donc définir deux constantes diélectriques $\epsilon_{||}$ et $\epsilon_{\perp}$. Il n'y a donc pas de relation rigoureuse entre les pertes d'énergie et les propriétés optiques. Cependant comme l'a montré Pines (13), dans la limite de l'approximation des phases aléatoires, $\epsilon_{||}$ et $\epsilon_{\perp}$ sont intimement corrélées et on peut même les supposer égales dans la limite $q \rightarrow 0$.

Dans une expérience d'absorption optique, on montre que la quantité d'énergie absorbée par le gaz d'électrons varie comme $\text{Im } \epsilon$ soit ϵ_2 . Alors que dans le cas des pertes d'énergie électroniques elle varie comme $-\text{Im } \frac{1}{\epsilon}$ soit $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$. Cette différence provient du fait qu'une excitation transversale n'est pas écrantée alors qu'une longitudinale l'est : en effet, le champ électromagnétique transversal déplace les électrons du cristal dans leur ensemble dans une direction perpendiculaire à la lumière. Il n'y a pas dans ce cas de fluctuation de la densité électronique dans la direction de propagation mettant en branle les forces de Coulomb à longue portée.

Le rapport de l'absorption optique sur la section efficace de perte d'énergie donne directement la quantité $|\epsilon|^2 = \epsilon_1^2 + \epsilon_2^2$. Les zéros de cette quantité déterminent la fréquence des modes collectifs. Ceci fournit un test pour décider si un pic dans le spectre des pertes provient d'un phénomène collectif : il coïncide avec un zéro de ϵ_1 plutôt qu'avec un pic de ϵ_2 et n'apparaît pas dans le spectre d'absorption optique.

La confrontation de nos résultats expérimentaux avec des mesures optiques nous permettra donc de préciser la nature des excitations créées dans le solide. Dans le domaine d'énergie voisin de 10 volts, nous pourrons utiliser des résultats obtenus par absorption U.V.. Dans le domaine plus lointain (50 à 500 volts) relatif aux excitations des électrons profonds nous confronterons nos profils avec ceux obtenus par absorption de rayons X mous.

CHAPITRE II

APPAREILLAGE

II. 1 : <u>Microscopie à filtrage d'énergie</u>	p. 40
II. 1a: Principe	p. 40
II. 1b: Caractéristiques du système dispersif	p. 41
II. 1c: Alimentation haute tension	p. 42
II. 1d: Enregistrement des résultats	p. 43
II. 2 : <u>Porte-objet à hélium liquide</u>	p. 44
II. 2a: Description	p. 44
II. 2b: Techniques de transfert d'hélium liquide.....	p. 45
II. 2c: Performances	p. 45

II. 1 - Microscopie à filtrage d'énergie

Afin de poursuivre l'étude des interactions entre le faisceau d'électrons et le solide, nous avons adapté sur un microscope électronique à transmission Hitachi HU - 11B un système dispersif permettant de séparer les électrons de différentes énergies. Par ailleurs pour observer des couches minces de gaz solidifié, nous avons réalisé un porte-objet refroidi à l'hélium liquide. Sur la planche I, on voit ces deux accessoires en place sur le microscope.

Castaing et Henry (20) ont mis au point depuis plusieurs années un système se composant d'un prisme magnétique triangulaire à champ uniforme et d'un miroir électrostatique. Ce dispositif d'une réalisation et d'une utilisation relativement délicates, présente sur les autres types d'analyseurs un certain nombre d'avantages : en particulier, il est possible de le faire fonctionner soit en analyseur, soit en filtre passe-bande de vitesses. Comme les propriétés optiques et les règles de fonctionnement en ont été soigneusement étudiées, nous avons choisi d'utiliser ce type d'analyseur.

Ce dispositif ayant été abondamment décrit (20), nous nous contenterons d'en rappeler le principe puis nous décrirons les modifications essentielles que nous avons apportées par rapport au montage initial.

II. 1a - Principe

Un faisceau électronique monochromatique subit dans le prisme une première déflexion à 90° ; il est ensuite réfléchi par le miroir qui le renvoie vers le prisme où il subit une seconde déflexion à 90° symétrique de la première, et qui ramène son axe dans le prolongement de celui du faisceau initial de telle sorte que le même système de lentilles de projection et le même ensemble d'observation peuvent être utilisés avant et après application du filtrage (voir figure II. 1).

L'étude théorique des trajectoires à l'approximation de Gauss montre que ce système (quand le miroir est convenablement excité) possède deux couples de points stigmatiques, l'un réel C_1 et C_2 , l'autre imaginaire i_1 et i_2 . Disposé convenablement à la sortie de l'objectif

(cross-over en C_1 et image en i_1), un tel système déplace le cross-over de C_1 en C_2 et l'image de i_1 en i_2 sans introduire d'astigmatisme ni sur l'un, ni sur l'autre.

De plus, l'étude des propriétés dispersives du système montre que le plan image contenant i_2 est aussi achromatique : l'image est non seulement stigmatique mais aussi achromatique puisque tous les électrons, quelle que soit leur énergie, semblent provenir du même point image. Un tel système dispersif n'apporte donc aucune modification à la formation de l'image. Si on place au niveau du cross-over C_2 une fente réglable en position et en largeur, on isole ainsi pour la formation de l'image finale la bande d'énergie désirée, l'appareil fonctionne alors en filtre de vitesses. On peut aussi projeter sur l'écran final le plan situé au niveau du cross-over C_2 et l'appareil fonctionne en analyseur de vitesses. On passe d'un fonctionnement à l'autre en modifiant l'excitation de la lentille intermédiaire.

II. 1b - Caractéristiques du système dispersif

L'aimant a été fabriqué pour un rayon de courbure de la trajectoire des électrons de 4 cm, valeur pour laquelle la dispersion au niveau du cross-over de sortie C_2 est de $2\mu/V$. Pour pouvoir filtrer à 1eV près, ce qui correspond à la distribution énergétique des électrons émis thermo-électroniquement par le filament de tungstène, il est nécessaire que le diamètre du cross-over donné par un faisceau monochromatique soit au plus égal à 2μ . En négligeant les aberrations introduites par le système dispersif, le cross-over de sortie de l'objectif doit également être inférieur à 2 microns.

Pour réduire le diamètre du cross-over à une telle valeur, un objectif double est nécessaire. Comme sur le microscope Hitachi, la lentille objectif et la lentille intermédiaire sont solidaires par construction, ils fonctionnent ensemble comme objectif double et une lentille intermédiaire du type O.P.L. possédant une grande latitude de centrage est utilisée comme lentille intermédiaire après le système dispersif.

Le miroir électrostatique est un canon de microscope Siemens Elmiskop I dans lequel le filament est remplacé par une cathode plane. Celle-ci est portée à un potentiel légèrement plus négatif que celui du filament afin de situer l'équipotentielle zéro sur laquelle les électrons se réfléchissent, quelques millimètres en avant de la surface de la cathode.

Le prisme magnétique a été rendu escamotable pour pouvoir passer très rapidement d'un fonctionnement en colonne direct à un fonctionnement en système dispersif, ce qui s'est avéré très utile pendant les opérations de centrage. Cette possibilité permet en outre d'obtenir les diagrammes de diffraction des plages observées et ceci est indispensable pour étudier la distribution angulaire des électrons diffusés. Il suffit de placer le diaphragme objectif en un point déterminé du diagramme de diffraction et d'étudier le spectre des pertes d'énergie en ce point. La résolution angulaire est liée à la taille du diaphragme : avec un trou de $20\text{ }\mu$ placé dans le plan focal d'un objectif de distance focale 6 mm , elle est de l'ordre de 3.10^{-3} radian, et nos mesures peuvent commencer à partir d'un écart de $1,5$ à 2.10^{-3} rad. avec la direction du faisceau central.

Une autre méthode pour étudier la répartition angulaire des électrons diffusés serait de pouvoir filtrer le diagramme de diffraction ; avec le microscope actuel, ce n'est guère commode car la sélection des énergies se fait au niveau du cross-over. Aussi Henry, Duval et Hoan (21) ont mis au point une technique de filtrage des diagrammes de diffraction qui consiste à les placer au niveau du plan achromatique en utilisant trois lentilles avant le système dispersif et il est évident qu'une telle méthode permettra de compléter efficacement nos connaissances au sujet de la diffusion des électrons par un solide.

II. 1c - Alimentation haute tension

Afin d'être capables d'étudier facilement les pertes d'énergie jusqu'à plusieurs centaines de volts, nous avons décidé de compenser la perte d'énergie subie par les électrons incidents dans l'objet, par un apport de tension équivalent sur le filament du canon à électrons. De cette façon, les électrons suivent après l'échantillon le chemin précédemment suivi par les électrons qui n'ont pas perdu d'énergie. Ceci nous a conduits à utiliser une technique différente de celle de Henry pour la réalisation de l'alimentation haute tension de l'ensemble : canon, miroir. L'addition de nouveaux circuits de polarisation augmentant de façon considérable

la taille de la cage destinée à contenir des batteries portées à haute tension dans l'air, nous avons choisi d'immerger ces circuits dans une cuve à huile. La tension initiale est une tension alternative stabilisée à 10^{-4} , transformée puis redressée et stabilisée : elle alimente les différents circuits de chauffage filament, de wehnelt-canon, de wehnelt-miroir. L'ensemble des circuits électriques qui répartissent la même haute tension initiale fournie par le générateur Hitachi entre le canon et le miroir du microscope à filtrage d'énergie est représenté sur le schéma II. 2.

En cours d'opération, la stabilité de l'ensemble s'est révélée suffisante pour évaluer à 1 eV environ la résolution en énergie du système dispersif.

II. 1d - Enregistrement des résultats

Les spectres de pertes d'énergie observés sur l'écran du microscope sont photographiés, en général sur des émulsions du type Ilford Special Lantern Contrasty ou Rapid Process Experimental. On relie l'intensité électronique au noircissement des plaques au moyen d'un microdensitomètre. La mesure du noircissement se fait en enregistrant les variations d'absorption d'un faisceau lumineux traversant la plaque. Il faut en plus connaître la courbe de noircissement propre à l'émulsion utilisée et au voltage des électrons incidents. Dans la thèse de Sévely (22), on trouve les courbes relatives aux plaques Ilford SLC pour les tensions courantes (75 ou 100 kV) : elles sont rectilignes jusqu'à une densité optique voisine de 1. Au-delà de cette valeur, le noircissement croît moins rapidement avec l'exposition et on tend vers une saturation. Nous avons obtenu des résultats semblables pour les plaques Rapid Process Experimental.

C'est donc une des imperfections de la méthode : quand nous présenterons une courbe donnée directement par le microdensitomètre, l'échelle des intensités sera arbitraire et non rigoureusement linéaire. Dans certains cas (mesures d'intensités), nous serons donc obligés d'apporter les corrections nécessaires.

Pour remédier à ces inconvénients, nous envisageons d'équiper dans l'avenir notre microscope d'un système de mesure directe des intensités électroniques suivant une ligne que nous aurons la liberté de tracer à travers l'écran.

II. 2 - Porté-objet à hélium liquide

II. 2a - Description :

Ce dispositif permettant l'observation de specimens refroidis à une température inférieure à 10°K en même temps que l'inclinaison de l'objet de 10° dans toutes les directions a été conçu pour s'adapter sur l'objectif à grand trou (le diamètre du trou de la pièce polaire supérieure est égal à 21 mm) du microscope Hitachi HU 11B.

Le refroidissement est assuré par une circulation continue d'hélium suivant une technique mise au point par Valdré et Goringe (23). Le schéma de principe (fig. II. 3) indique le trajet de l'hélium qui circule dans un petit tore de 50 mm^3 entourant directement l'échantillon. Les vapeurs froides au retour sont utilisées pour alimenter un échangeur thermique ce qui a rendu superflu un écran froid porté à la température de l'azote liquide.

L'inclinaison a été rendue possible au moyen d'une suspension gyroscopique et pour assurer aux conduites d'hélium la flexibilité nécessaire même à 4°K nous avons utilisé des soufflets en nickel à paroi très mince (3/100 mm).

Le principal problème est évidemment de réduire les pertes thermiques afin d'atteindre une température aussi basse que possible tout en maintenant la quantité d'hélium consommée à une valeur raisonnable. Les pertes par conduction sont limitées en utilisant des billes de silice pour la suspension gyroscopique et en réalisant en nylon de nombreuses pièces intermédiaires. D'autre part, le plus grand nombre possible de surfaces sont dorées afin d'éliminer les pertes par rayonnement. Enfin la canne de transfert a été l'objet d'une attention toute spéciale car dans une telle expérience de refroidissement en continu elle constitue une partie du cryostat. Aussi en avons-nous expérimenté deux types : la première est munie tout au long d'un écran de cuivre porté au point 77°K du col de la bouteille d'hélium ; dans la seconde, le gaz d'hélium froid à la sortie du microscope circule à contre courant du liquide hélium entrant, constituant ainsi une sorte d'échangeur thermique. Si la seconde semblait avoir un rendement thermique supérieur, elle a manifesté fréquemment des fragilités mécaniques à basse température très ennuyeuses.

Notons que le sas d'introduction de l'objet n'a pas été conservé si bien qu'il est indispensable d'ouvrir complètement le microscope pour introduire l'échantillon. Cet inconvénient est minime lorsqu'on sait que le réchauffement d'un objet préalablement refroidi à une température voisine de celle de l'hélium liquide demande deux heures environ.

L'ensemble ainsi réalisé, de par sa conception simple et sa taille réduite, s'est révélé d'un usage très souple : il est facile de le mettre en place et de le démonter et nous avons pu effectuer dans la même journée des observations à très basse température et d'autres à très haute température en utilisant l'accessoire Hitachi.

II. 2b - Techniques de transfert d'hélium liquide

Dans un premier stade, nous amorçons le transfert par une surpression d'hélium gazeux sur le liquide puis nous pouvions abaisser la température en pompant directement à la sortie du circuit d'hélium. Pour supprimer les vibrations pendant la durée de pose des photographies, il fallait interrompre le pompage sur le retour d'hélium : évidemment, dans ces conditions, la température remontait et nous avons évalué cet effet à 3°K pour 20 secondes environ.

Ensuite, nous avons amorcé le transfert en créant une dépression dans le circuit d'hélium au moyen d'une pompe primaire à double étage. Entre la sortie du microscope et la pompe, une cloche à vide de volume important (40 l) permet de réduire dans une très grande mesure les vibrations de l'échantillon (elles sont dues principalement aux vibrations de la pompe qui sont transmises par le fluide réfrigérant). Il nous est dorénavant possible de prendre des clichés avec une résolution satisfaisante sans interrompre le pompage.

II. 2c - Performances

La température : Déterminer la température d'un échantillon pendant l'observation est une opération délicate. Un ordre de grandeur a été obtenu en soudant à la place de l'objet une résistance au carbone Allen-Bradley. Nous avons ainsi mesuré 8,5°K avec pompage sur le retour d'hélium. Un tel dispositif ne tient pas compte de la puissance apportée par le faisceau. Comme l'ont fait remarquer plusieurs auteurs (Piercy,

Gilbert et Howe (24)), la condensation de gaz peut elle-même servir de thermomètre : il suffit d'introduire divers gaz à l'intérieur du microscope pendant l'observation et de suivre leur condensation sur le support, en examinant par exemple leurs anneaux de diffraction. La pression à l'intérieur de la colonne est contrôlée au moyen d'une jauge à ionisation : inférieure à 10^{-6} torr grâce au pompage cryogénique dû au système de refroidissement, elle s'élève à 10^{-5} torr pendant l'introduction du gaz. Après quelques instants lorsque le gaz s'est condensé sur l'objet et sur les autres parties froides du porte-objet (tube d'arrivée d'hélium etc..) la pression résiduelle au niveau de l'objet est certainement inférieure à celle que nous détectons à l'aide de la jauge située à quelques centimètres de l'objet. La température de condensation de 9°K pour le néon est déterminée pour une pression de 10^{-5} mm Hg et constitue sans doute une limite supérieure pour la température de condensation du néon.

En conclusion nous pouvons estimer la température atteinte à mieux que 9°K . Ci-dessous se trouve le tableau des tensions de vapeur pour les gaz rares, l'azote, et l'oxygène (d'après Honig et Hook (25)).

Gaz	10^{-5} torr	10^{-4} torr	10^{-3} torr
Xe	63°K	68°K	74°K
Kr	45°K	49°K	54°K
Ar	33°K	36°K	39°K
Ne	9°K	10°K	11°K
O_2	34°K	37°K	40°K
N_2	29°K	31°K	34°K

La résolution

Nous n'avons pas effectué de test de résolution à proprement parler. Mais la qualité de certaines micrographies permet d'estimer une résolution de l'ordre de 20 à 30 Å.

La principale difficulté à surmonter réside dans l'instabilité de l'objet due aux vibrations de l'hélium en ébullition dans les conduites et aux microdérives introduites par des gradients de température entre divers points du support. Nous avons montré que le choix d'une technique de transfert adéquate permet de réduire les vibrations dans une large proportion. Il faut aussi veiller à utiliser un faisceau aussi large que possible afin d'éviter les échauffements locaux et les contraintes qui les accompagnent.

Nous pouvons être gênés aussi par des phénomènes de condensation sur le spécimen : ceci provient d'un mauvais vide dans la colonne du microscope au moment de la mise en route du transfert et divers gaz (azote, oxygène, vapeur d'eau, vapeurs d'huile...) viennent se déposer en cristaux réguliers sur la surface de l'échantillon. Il est clair que cette couche superficielle peut gêner considérablement l'observation de l'objet lui-même et qu'il est nécessaire d'opérer avec minutie pour en éviter la formation.

La consommation en hélium

Après une bonne centaine d'observations à basse température, il apparaît que ce dispositif consomme deux litres d'hélium liquide par heure en fonctionnement continu. La mise en température est relativement rapide puisque une demi-heure seulement est nécessaire pour amener l'échantillon aux environs de 10°K.

Planche I

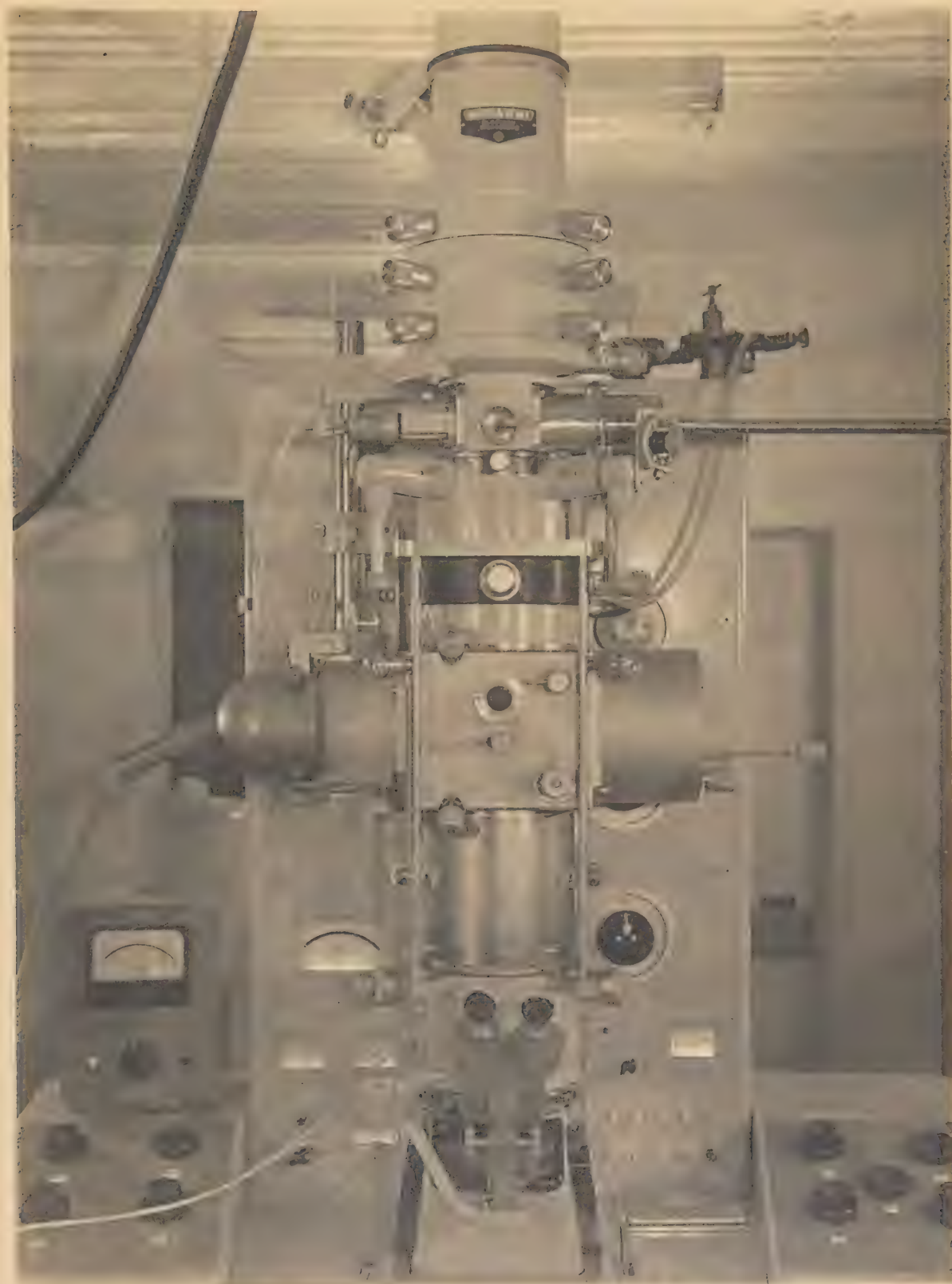


Planche II

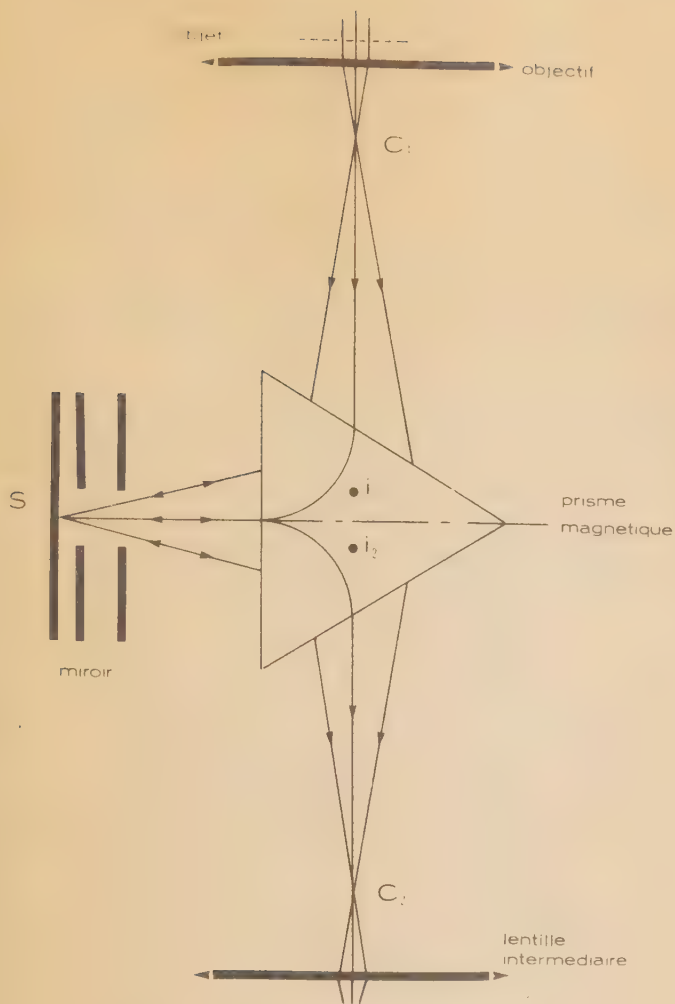


Fig. 1
Schéma de principe du système de filtrage d'énergie

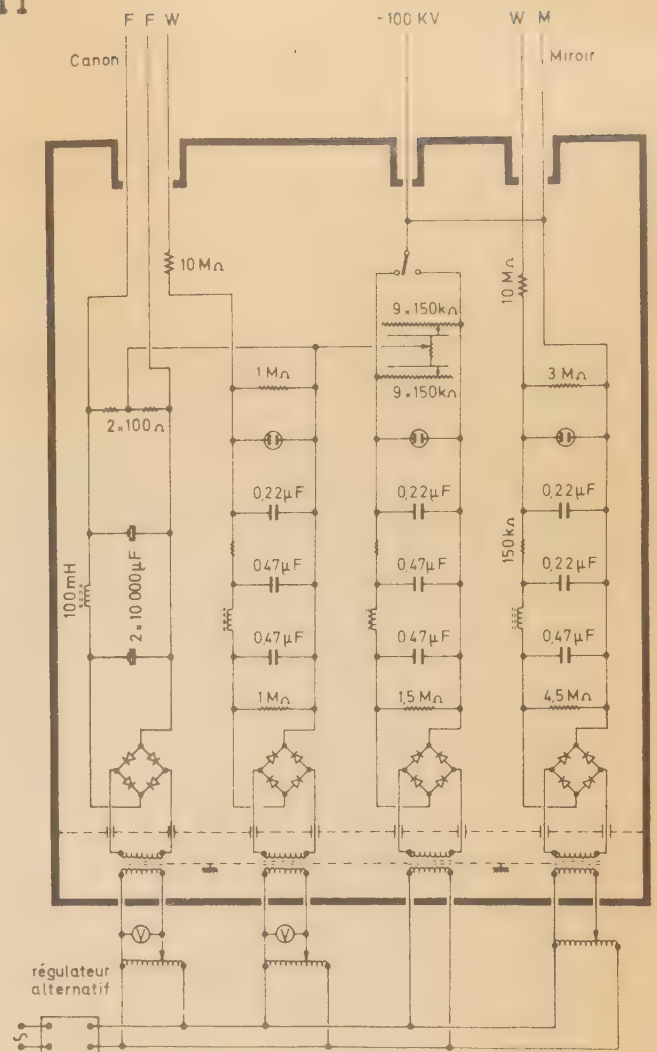
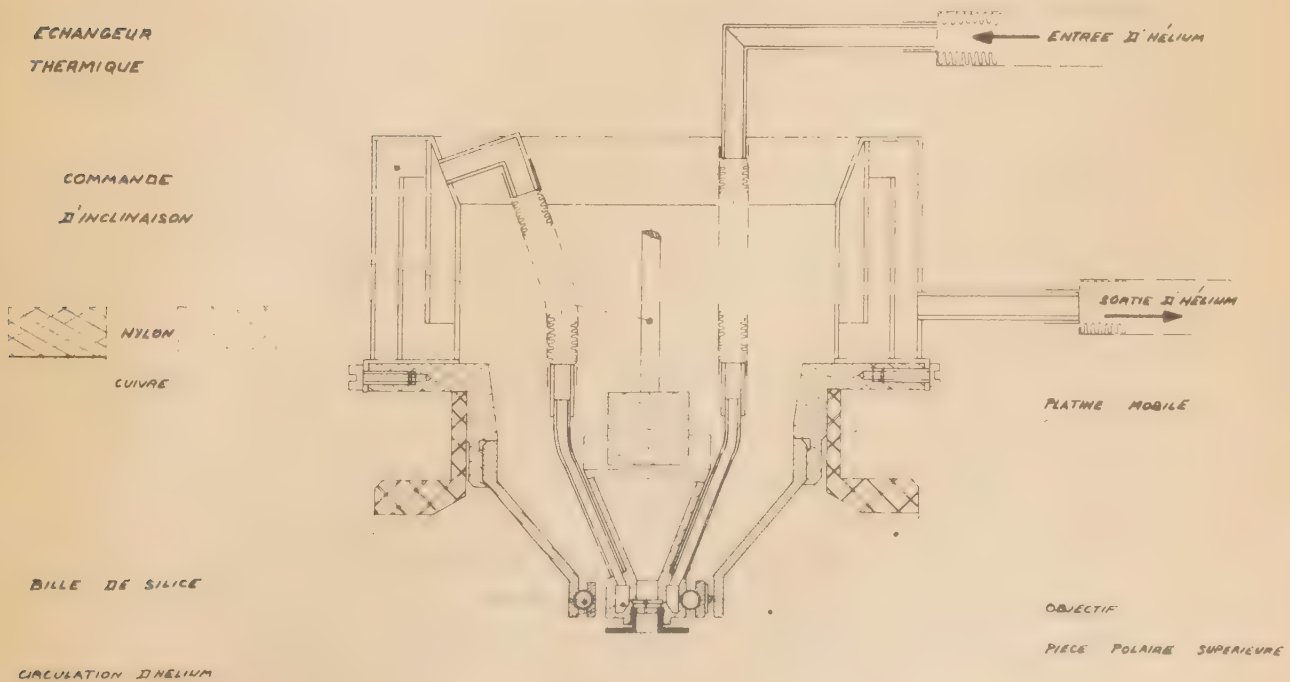


Fig. 2
Schéma électrique de la cuve haute tension

Fig. 3
Porte-objet inclinable refroidi à l'hélium liquide.
Schéma de principe



CHAPITRE III

PERTES D'ENERGIE DANS DES COUCHES MINCES DE GAZ SOLIDIFIES

III. 1 : <u>Structure cristalline des couches minces</u> <u>de gaz solidifiés</u>	p.50
III. 2 : <u>Spectres de pertes d'énergie</u>	p.53
III. 2a: Azote et oxygène	p.54
III. 2b: "Solides rares".....	p.54
III. 3 : <u>Interprétation des résultats</u>	p.55
III. 3a: Azote et oxygène	p.55
III. 3b: "Solides rares".....	p.58
III. 3b - α) Excitons	p.61
III. 3b - β) Transitions individuelles interbandes	p.62
III. 3b - γ) Plasmons	p.63
III. 3b - δ) Transitions individuelles à partir de niveaux plus profonds.....	p.64
<u>Légende des figures du chapitre III</u>	p.65

Etant donnée leur configuration électronique particulière--leur couche externe est complète avec huit électrons par atome--les gaz rares solidifiés ou "solides rares" constituent une catégorie de solides très intéressants. En effet ils possèdent notamment la propriété d'être très isolants : leur bande d'énergie interdite est très large puisque sa valeur est de l'ordre de 10 électron-volts. Les excitations possibles dans ce type de solide, comme l'ont montré notamment Nozières et Pines, posent des problèmes très intéressants. C'est pour cette raison que nous avons résolu d'entreprendre une étude expérimentale de leurs spectres de pertes d'énergie. Nos observations ont été étendues à l'azote et l'oxygène solide; les calculs de structure de bandes pour ces derniers n'existent pas à notre connaissance et l'interprétation de nos résultats expérimentaux sera pour cela très incomplète.

Peu d'études de pertes d'énergie ont été réalisées à ce jour sur les gaz solidifiés : Hörl et Suddeth (26) ont enregistré des spectres peu précis relatifs à l'oxygène et au xénon. Des mesures nettement plus précises ont été effectuées depuis par Bostanjoglo et Schmidt (27) qui ont mis en évidence les excitons dans l'argon solide et par Keil (28) qui a observé dans le spectre du xénon la structure excitonique et une perte de plasmon.

En fait, l'absorption optique dans le domaine des fréquences qui nous intéressent, est une méthode très appropriée à l'étude des excitations dans les solides rares. Longtemps ces mesures ont été limitées à l'ultra-violet, et Baldini (29), Steinberger et Schnepf (30) ont pu observer les pics excitoniques avec une grande précision.

L'avènement récent de nouvelles sources puissantes de radiation aux alentours immédiats des synchrotrons a permis d'étendre ces mesures à un domaine d'énergie plus élevé et l'équipe travaillant sur DESY à Hambourg a publié un grand nombre de résultats sur les spectres d'absorption et de réflexion des gaz rares solides dans un domaine d'énergie s'étendant de l'ultra-violet aux rayons X mous :

- réflexion sur du krypton et du xénon solides dans l'ultra-violet (31)
- réflexion sur de l'argon solide dans l'ultra-violet (32)
- réflexion sur du néon solide et transmission dans ce même solide rare dans le domaine de l'ultra-violet (33)

- absorption dans du krypton solide et du xénon solide ou gazeux dans l'ultra-violet lointain (34)
- absorption dans du néon et de l'argon dans le domaine des rayons X mous (35).

Ces travaux représentent évidemment une contribution énorme à la connaissance des excitations dans ce type de solides, mais ne détruisent pas l'intérêt d'expériences de pertes d'énergie, car comme nous l'avons souligné à la fin du premier chapitre, ces méthodes conduisent à des résultats complémentaires.

Soulignons que le fait de réaliser nos mesures à l'aide d'un microscope électronique, nous offre, en outre, la possibilité de connaître l'aspect et la structure cristalline des échantillons étudiés.

III. 1 - Structure cristalline des couches minces de gaz solidifiés

Les couches minces sont préparées par condensation de gaz sur un support froid et leur structure cristalline est étudiée par diffraction électronique.

En général la taille des grains obtenus est très petite ($< 100 \text{ \AA}$). Pour pouvoir observer des défauts individuels à l'intérieur d'un grain, il est donc nécessaire de les faire recristalliser. Mais sous la pression du microscope, la sublimation se produit avant la recristallisation. Aussi reprenant l'idée de Venables (36) nous avons adapté sur notre porte-objet à très basse température, une chambre "haute pression" afin de favoriser la croissance des grains (voir fig.IV. 1). Le support froid (généralement une couche mince de carbone amorphe) ferme la partie basse d'une enceinte presque étanche dans laquelle un tube relié à l'extérieur permet d'introduire le gaz à condenser. La fermeture supérieure est réalisée par une autre couche amorphe isolée du fluide réfrigérant par une pièce de nylon afin d'éviter toute condensation à sa surface. Les variations de température s'obtiennent en jouant sur deux paramètres : le débit d'hélium liquide, l'intensité du faisceau électronique.

La structure cristalline des gaz solidifiés a été étudiée par diffraction des rayons X (Barrett et Lothar-Meyer (37)) et par diffraction d'électrons (Bostanjoglo et Lischke (38), Venables et Ball (36, 39), Hörl et Marton (40), Hörl (41)). Une revue des résultats obtenus par ces différentes équipes a été publiée par Curzon (42).

Ce qui suit résume les résultats que nous avons obtenus personnellement et qui coïncident dans l'ensemble avec ceux des autres auteurs.

Les solides rares cristallisent en général dans la structure cubique à faces centrées: nous montrons dans la planche III des clichés de diffraction relatifs au néon, à l'argon, au krypton et au xénon pris dans les mêmes conditions (même longueur de chambre). Nos mesures du paramètre relatif à chacun de ces corps sont rassemblées dans le tableau suivant :

Structure C.F.C.	Paramètre
Xe	$6,20 \text{ \AA} \pm 0,10 \text{ \AA}$
Kr	$5,70 \text{ \AA} \pm 0,10 \text{ \AA}$
A	$5,35 \text{ \AA} \pm 0,10 \text{ \AA}$
Ne	$4,55 \text{ \AA} \pm 0,10 \text{ \AA}$

En fait cette phase présente une grande densité de défauts plans (sans doute des défauts d'empilement et macles), en particulier dès qu'on fait croître la taille des grains, et il est même possible d'observer une structure hexagonale compacte dès le début de la condensation. La phase observée dépend donc en fait d'un certain nombre de paramètres : température et nature du substrat, température du gaz introduit dans la colonne, vitesse de condensation et recuit ultérieur de la couche. Sur des diagrammes de diffraction enregistrés après un léger recuit sous le faisceau on observe souvent un grand nombre de traînées liées vraisemblablement à du maillage et à des défauts d'empilement et aussi l'apparition d'un anneau caractéristique de la structure hexagonale compacte. Il nous semble que cette transformation progressive soit liée à la diffusion d'impuretés dans la structure cristalline du solide rare. Ces impuretés sont vraisemblablement de l'oxygène ou de l'azote. Il est en effet probable que suivant la qualité du vide dans le microscope, l'oxygène et l'azote se condensent à des températures inférieures à celles du krypton ou du xénon ou égale à celle de l'argon, se mélangent à l'état gazeux et sont piégés par le gaz qui cristallise. Cette hypothèse est confirmée par les diagrammes d'équilibre solide rare - "impureté" tracés par Lothar-Meyer et Barrett qui prouvent qu'une très faible teneur

en oxygène ou azote suffit pour assurer la stabilité de la structure hexagonale compacte aux dépens de la structure cubique à faces centrées.

La présence de nombreux défauts d'empilement s'explique facilement à partir des calculs théoriques de Barron et Domb (43) qui ont montré que la différence d'énergie entre les structures cubiques à faces centrées et hexagonale compacte sont faibles. Fontaine (44) a trouvé en utilisant la méthode développée par Blandin, Friedel et Saada (45) que l'énergie de défaut d'empilement était très faible ($-\frac{1}{100}$ erg/cm²). De cela on peut déduire, soit que les approximations utilisées dans les calculs ne sont pas les bonnes, soit que le cristal rare peut choisir entre les deux structures.

L'observation directe des défauts dans les solides rares n'a pas été rendue possible à cause de la difficulté que nous avons rencontrée pour faire croître la taille des grains et de plus cette partie de l'étude n'était qu'accessoire dans notre travail. La figure V. 1 est un exemple typique de solide rare (krypton) condensé sur une couche de carbone amorphe. En utilisant la chambre haute pression, nous avons pu observer des cristallites d'argon (figure V. 2) de taille supérieure où des défauts sont visibles mais leur identification impossible.

Par contre, comme l'a remarqué par ailleurs Venables (36), l'azote recristallise beaucoup plus facilement et cet auteur a pu observer différents types de défauts cristallins. L'azote cristallise dans deux phases différentes : la phase α qui est stable jusqu'à 35,5°K et la phase β stable entre 35,5°K et le point de fusion. Etant donné que la température de sublimation de l'azote est de 29°K sous la pression du microscope, seule la phase α a pu être observée et nous avons pu vérifier la structure T_h^6 proposée par d'autres auteurs (les centres des molécules coïncident avec les sites d'un réseau à structure cubique à faces centrées de paramètre 5,67 Å et les axes des quatre molécules de la maille élémentaire pointent dans les quatre directions $\langle 111 \rangle$). Nous avons regroupé dans le cliché IV. 2 trois diagrammes de diffraction de l'azote α , le premier est un diagramme typique de poudre, le troisième obtenu après recuit sous le faisceau correspond à un monocristal. Les micrographies V. 3 et V.4 montrent deux aspects caractéristiques de l'azote solidifié. Dans le second cas obtenu après recuit dans la chambre haute pression, des macles semblent pouvoir être observées.

Le cas de l'oxygène est beaucoup moins clair : on sait que l'oxygène cristallise sous trois formes α , β et γ . Chacune de ces phases a été observée par diffraction électronique ainsi que deux autres phases, une phase amorphe et une phase ϵ . Nous n'entrerons pas dans les détails de ces changements de structure qui ont été discutés dans deux articles récents (Bostanjoglo et Goertz (46) et Hörl (47)).

III. 2 - Spectres de pertes d'énergie

Nous présentons sur la planche VI les spectres de pertes d'énergie relatifs à des films minces de gaz solidifiés. Mais la méthode de préparation des échantillons par condensation sur un support froid complique le dépouillement et l'interprétation des résultats. En effet au spectre caractéristique du gaz condensé vient s'ajouter celui de la couche support. Aussi le choix de cette couche support est très important : nous en avons essayé plusieurs de natures différentes, en particulier aluminium et silicium évaporés, mais finalement nous avons réalisé la plus grande partie de nos expériences à l'aide de couches très minces (de l'ordre de 100 Å) de carbone évaporé. Nous avons inséré dans la planche VI un spectre de pertes d'énergie relatif à une couche de carbone amorphe : il est caractérisé principalement par une bosse large et relativement aplatie centrée aux alentours de 21 eV due vraisemblablement à une excitation de type collectif. On peut distinguer en plus, mais ceci n'est pas décelable sur tous les spectres, une légère bosse aux environs de 5,5 V ou 6 V qui correspond semble-t-il à un autre type d'oscillation collective. En effet, ce type de profil peut être rapproché de celui du carbone graphite caractérisé par deux pics importants à 7,2 eV et 26,8 eV que l'on attribue respectivement aux oscillations de plasma des électrons π et aux oscillations de plasma des électrons σ . L'excitation de deux plasmons de 21 volts n'est visible que dans des couches relativement épaisses, de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen pour l'excitation d'un plasmon. Nous avons évalué celui-ci à 750 Å pour des électrons de 75 kV. Cette seconde bosse est visible dans le profil que nous présentons mais n'existe pas pour les couches plus minces habituellement utilisées comme support de gaz solidifié.

L'existence de ce support introduit donc une légère incertitude sur la position des pics relatifs au gaz solide dans un domaine de 2 à 3 volts autour de 21 volts. Mais la comparaison avec des spectres obtenus sur d'autres supports nous a permis de lever en général cette ambiguïté.

On peut donc déterminer avec une précision relativement bonne (inférieure à 0,5 volt en général) la position des pics et points d'inflexion caractéristiques du gaz condensé. Le calibrage a toujours été effectué par comparaison avec un spectre d'aluminium relevé dans des conditions absolument identiques. Un étalonnage préalable nous a amenés à adopter pour l'énergie d'excitation d'un plasmon dans l'aluminium la valeur de 14,7 eV.

Par contre, notre méthode expérimentale ne nous permet pas d'obtenir des résultats sur l'intensité des différents pics dus au gaz, si bien que dans tous les spectres que nous présentons, l'intensité est arbitraire. En effet un certain nombre de paramètres nous sont inaccessibles, en particulier l'épaisseur de la couche de gaz solidifiée qui varie de plus sous l'impact du faisceau. La solution idéale serait de pouvoir soustraire le spectre du carbone du spectre total, mais les conditions d'enregistrement (intensité du faisceau électronique → temps de pose photographique) ne sont pas connues avec suffisamment de précision pour obtenir des résultats sérieux dans ce domaine.

Nous nous sommes donc limités à l'étude des spectres des pertes d'énergie et à leur interprétation ; la détermination de la distribution angulaire des électrons diffusés est actuellement rendue impossible à cause des interactions multiples dans le gaz solidifié puis dans le support.

III. 2a - Azote et oxygène

Le caractère principal du spectre de l'azote est un pic très net à 14,8 eV suivi d'un autre un peu moins prononcé à 19,2 eV. Les deux maximums suivants situés respectivement vers 30 et 50 eV sont de plus en plus aplatis et doivent vraisemblablement être attribués à des processus multiples. Ajoutons qu'une petite bosse peut être vue aux environs de 9 volts sur certains échantillons.

Le caractère essentiel du spectre de l'oxygène est un pic très net à 9 eV suivi d'un maximum important à 20,3 eV. A ceci on peut ajouter une bosse vers 14,8 eV et une large bande à partir de 30 eV.

III. 2b - "Solides rares"

Tous les spectres relatifs aux solides rares présentent un certain nombre de caractères communs et dans le tableau suivant, nous avons regroupé les résultats en classant dans une même colonne les pics dont l'origine semble être commune.

	A _{eV}	B _{eV}	C _{eV}	D _{eV}
Argon	12,6 $\pm$ 0,1	16,9 $\pm$ 0,2	19,8 $\pm$ 0,2	26,2 $\pm$ 0,3
Krypton	10 $\pm$ 0,2	14,9 $\pm$ 0,2	17,8 $\pm$ 0,2	24,3 $\pm$ 0,3
	10,8 $\pm$ 0,1			
Xénon	8,2 $\pm$ 0,2		15,0 $\pm$ 0,2	20,3 $\pm$ 0,2
	10 $\pm$ 0,2			

Les valeurs portées sur ce tableau sont les valeurs moyennes obtenues sur un nombre de mesures expérimentales variant entre 5 et 15 suivant le cas.

Tous ces pics, on le voit bien sur les profils présentés, n'ont pas la même importance, le pic désigné sous la lettre B est en général bien plus faible et même invisible dans le xénon. Le doublet C et D est en revanche toujours très net.

Bien que ce soit moins visible sur les profils densitométriques, il apparaît sur les spectres photographiques une zone très noire et homogène entre le pic sans perte et le premier pic désigné par la lettre A dans le tableau ci-dessus, qui traduit bien l'existence d'une bande d'énergie interdite dans la structure électronique du solide considéré. On vérifie immédiatement que la largeur de cette bande interdite va en augmentant du xénon à l'argon. La faible reproductibilité de nos expériences sur le néon nous interdit de présenter maintenant des résultats valables pour ce gaz.

III. 3 - Interprétation des résultats

III. 3a - Azote et oxygène

N'ayant trouvé aucune étude théorique de la structure de bande de ces solides, une interprétation de nos spectres ne peut être que qualitative. Il peut être intéressant dans un premier stade de comparer nos résultats dans les solides à ceux obtenus par d'autres auteurs dans les gaz.

Lassetre et ses collaborateurs ont mesuré avec un spectromètre à haute résolution les sections efficaces de diffusion d'électrons lents monochromatiques (quelques dizaines à quelques centaines de volts) dans toute une série de gaz. Leurs spectres relatifs à l'azote et à l'oxygène (48) permettent en particulier de distinguer nettement la suite des différents termes vibrationnels associés à une transition électronique déterminée.

Il en est de même dans les courbes publiées par Geiger et Stickel (49) qui ont étudié les pertes d'énergie d'électrons de 33 keV à travers l'azote

gazeux avec une résolution de 0,04 eV dans tout le domaine d'énergie exploré (0 - 20 eV).

Ces différents auteurs ont pu vérifier par comparaison avec des mesures de spectroscopie dans l'ultra-violet que les sections efficaces de diffusion électronique sont intimement reliées aux probabilités de transition optiques et qu'en particulier la force d'oscillateur généralisée tend vers la force d'oscillateur optique dans la limite où la variation de quantité de mouvement de l'électron incident tend vers zéro.

Considérons d'abord le cas de l'azote. Le pic principal est situé par Lassetre à 12,930 eV et par Geiger à 12,936 eV ; il appartient à une progression vibrationnelle de six termes. La structure mise en évidence au-delà de ce pic est extrêmement complexe. La très grande résolution des mesures permet en effet de séparer un grand nombre de termes vibrationnels. On peut distinguer néanmoins des maximums vers 13,2 eV ; 14,2 eV ; 15,7 eV ; 17,3 eV ... Plus intéressante est l'observation par Lassetre d'une bande constituée de 12 termes, centrée vers 9 volts et dont l'intensité croît avec l'angle de diffusion.

Pour interpréter ces résultats, on peut se reporter au livre d'Herzberg (50). Sur la figure VII. 1 nous avons reproduit la configuration électronique de la molécule d'azote. Dans l'état fondamental, les 14 électrons se répartissent comme suit :

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4$$

ce qui correspond à un état singlet $X^1\Sigma_g^+$. Pour des raisons de symétrie, le pic important à 12,93 eV est associé à une transition $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^1\pi_u$ et les maximums suivants correspondent aux transitions $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow m^1\pi_u$ et $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow r^1\Sigma_u^+$ mais une indexation précise devient très difficile à cause du recouvrement d'un grand nombre de termes. La bande détectée par Lassetre à 9 eV est connue sous le nom de bande de Lyman-Birge-Hopfield et elle est interdite dans une transition électrique dipolaire car elle viole la règle de sélection $g \rightarrow u$. En effet c'est une transition

$$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\pi_g$$

La nature "interdite" de cette transition a été confirmée par Lassetre dans son étude de la section efficace de diffusion en fonction de l'angle de diffusion. Cette bande s'est révélée être une des plus importantes transitions quadropolaires observées par pertes d'énergie électroniques.

Pour l'azote solide, la situation est encore plus complexe que pour la molécule, mais on peut supposer de façon très qualitative que la dissociation des niveaux d'énergie atomiques dans le cristal est du même ordre que celle entre les états de symétrie paire et impaire dans la molécule. La seule

différence est que dans le cas du solide un très grand nombre de niveaux viennent s'intercaler entre les états liants et antiliants donnant ainsi naissance à une bande d'énergie.

A partir de ce qui précède, on peut proposer un modèle de schéma de bandes pour l'azote solide : le rassemblement d'un grand nombre de molécules entraînerait le mélange des niveaux $\pi_u 2p$ et $\sigma_g 2p$ pour former une bande de valence capable d'accepter 6 électrons par molécule. Il en serait de même pour les niveaux $\pi_g 2p$ et $\sigma_u 2p$ qui donneraient naissance à une bande de conductibilité. A l'état initial, tous les états de la bande de valence seraient remplis et ceux de la bande de conductibilité vides. L'azote serait un isolant avec une bande d'énergie interdite de l'ordre de grandeur de l'énergie de la première excitation permise dans le gaz, soit 13 eV.

Nous avons pris connaissance de résultats très récents obtenus à Hambourg par J. Daniels (51) qui semblent corroborer cette interprétation. Daniels a étudié le spectre des pertes d'énergie dans l'azote et l'oxygène solides avec un analyseur de bonne résolution énergétique (0,1 eV) et angulaire (10^{-4} radian) et il a extrait de ses courbes expérimentales la fonction perte d'énergie $-\text{Im} \frac{1}{\epsilon}$ et les valeurs de ϵ_1 et ϵ_2 au moyen d'une analyse de Kramers-Kronig. Ce sont ses résultats qu'il nous a aimablement communiqués que nous reproduisons dans la planche VII bis.

Les deux pics principaux à 15 et à 20 eV coïncident bien avec nos résultats. Il trouve en plus un maximum secondaire vers 16 eV et une bosse vers 13 eV. Le calcul de la constante diélectrique nous apprend que la bosse vers 13 eV correspond à un maximum de ϵ_2 et que les maximums à 15 et 20 eV correspondent à un minimum de ϵ_1 qui toutefois ne s'annule pas.

Reste le problème de la bosse vers 9 eV que nous avons observée et qui n'apparaît pas dans les courbes de Daniels. Au début, nous l'avions rapprochée de la bande de Lyman-Birge-Hopfield détectée par Lassetre : notre plus grande ouverture angulaire peut expliquer le fait que nous détectons cette transition "interdite" alors que Daniels ne la voit pas.

Une autre interprétation plus simple et tout aussi probable, est de lier cette bosse à une contamination préalable du substrat froid par de la vapeur d'eau par exemple, ce qui pourrait expliquer une structure similaire dans le profil de l'argon.

De la même façon, nous pouvons rapprocher nos résultats expérimentaux sur l'oxygène solide de ceux obtenus par Lassetre dans le gaz et par Daniels dans le solide.

Dans le spectre publié par Lassettre, la transition principale est le continuum de Schumann-Runge s'étendant de 7 à 9 eV bien connu par absorption dans l'ultra-violet. Il correspond à une transition ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^-$ (l'état fondamental de la molécule O_2 s'obtient en ajoutant par rapport à N_2 , deux électrons dans la couche $\pi_g 2p$). Ce continuum est suivi de deux pics aigus à 9,97 eV et 10,29 eV puis un certain nombre de pics plus faibles jusqu'au premier potentiel d'ionisation vers 12 eV. On distingue ensuite une structure très complexe caractérisée par des maximums vers 13,0 eV, 15,1 eV, 16,8 eV.

Pour sa part, Daniels a détecté les mêmes pics que ceux que nous avons obtenus à 9 eV, 14,9 eV et 20 eV comme on peut le voir sur la planche VII bis. Les deux premiers maximums correspondent à des maximums de ϵ_2 , tandis que la grande bosse vers 20 eV est liée à une décroissance nette de ϵ_1 et ϵ_2 .

III. 3b - Solides rares

Il est tentant, dans un premier stade, de comparer les pertes d'énergie que nous avons mesurées, aux niveaux d'énergie atomiques : c'est pourquoi nous avons reporté dans la figure VII. 2 les valeurs des seuils d'énergie pour les transitions à partir des différents niveaux du néon, de l'argon, du krypton et du xénon. Si l'élargissement dans le solide des niveaux profonds est très réduit, il est bien connu que les niveaux périphériques vont se transformer en bandes relativement larges. La bande de valence pour les solides rares va être constituée ainsi de deux sous-bandes l'une à caractère s et l'autre à caractère p et la position de ces bandes est grossièrement déterminée par celle des niveaux atomiques. Dans nos spectres nous pourrions donc distinguer deux types d'excitations : le premier concerne les électrons 3p et 5p, le second, les électrons 3s, 4s et 5s respectivement de l'argon, du krypton et du xénon et les énergies nécessaires pour créer ce second type d'excitations sont évidemment supérieures.

En fait, nous disposons maintenant de calculs de structure de bandes précis qui vont nous aider à interpréter nos spectres expérimentaux. Le cas le plus étudié est celui de l'argon : la structure de bande de la phase cubique à faces centrées a été calculée par Knox et Bassani (52) à partir d'une combinaison de liaisons fortes et d'ondes planes orthogonalisées et par Matthews (53) qui utilise une méthode d'onde plane augmentée. Récemment, Ramirez et Falicov (54) ont étendu la méthode du pseudo-potentiel au calcul des bandes de l'argon dans ses deux phases cubique à faces centrées et hexagonale compacte. Ceci a l'avantage de montrer l'importance de la structure cristalline : en effet la largeur de bande

interdite estimée à 14,0 volts dans le premier cas se réduit à 11,4 volts dans le second cas. De plus la bande de valence p se divise en deux sous-bandes de caractère p_z et p_x , p_y avec une bande nette d'énergie interdite de 0,7 eV entre les deux. Il est donc évident que l'évolution cristalline de l'échantillon sous le faisceau (en particulier l'apparition d'un grand nombre de fautes) peut gêner dans une certaine mesure l'interprétation des spectres et surtout masquer certains détails. Nous avons reporté dans la planche VIII les résultats de Ramirez et de Falicov pour l'argon cubique.

De la même façon les structures de bande du krypton et du xénon ont été calculées par Beall Fowler (55) et Reilly (56) à partir d'une approximation combinée de liaisons fortes et d'ondes planes orthogonalisées. Tous ces calculs montrent que les solides rares possèdent une bande de valence s très étroite (0,1 eV) et une bande de valence p plus large (1 eV) complètement remplies séparées d'une bande de conductibilité par une bande interdite de largeur variable E_g .

Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé un certain nombre de déterminations théoriques et expérimentales de la largeur de bande interdite publiées par différents auteurs

E_g (eV)	Argon	Krypton	Xénon
Théorie	14,0 (54)	11,3 (55)	9,3 (56)
Absorption U.V.	14,2 (32)	11,6 (31)	9,3 (31)
Pertes d'énergie	13,85 (27)		

La bande de conductibilité est nettement plus large, de l'ordre de 8 à 10 eV. Le bas de cette bande est situé en Γ et possède la symétrie s. On montre aussi que la bande 3d est située vers le milieu de la bande de conduction 4s - 4p dans le cas de l'argon (voir en particulier la position du point Γ'_{25}).

Nous avons montré dans le premier chapitre que la probabilité pour qu'une particule chargée transfère au gaz d'électrons du solide une quantité

de mouvement $\hbar\vec{q}$ et une énergie $\hbar\omega$ est donnée par la formule :

$$\frac{dW(\vec{q},\omega)}{dt} = -\frac{8\pi e^2}{\hbar q^2} \operatorname{Im} \frac{1}{\epsilon(\vec{q},\omega)} \quad \left(\begin{array}{l} \text{équation 31,} \\ \text{page 22} \end{array} \right)$$

$$\text{cù} \quad -\operatorname{Im} \frac{1}{\epsilon(\vec{q},\omega)} = \frac{\epsilon_2(\vec{q},\omega)}{\epsilon_1^2(\vec{q},\omega) + \epsilon_2^2(\vec{q},\omega)}$$

est la fonction perte d'énergie.

Toutes les caractéristiques du spectre de pertes d'énergie sont donc contenues dans la fonction $\epsilon(\vec{q},\omega)$ et on sait qu'il est possible en utilisant les relations de Kramers-Kronig de connaître la partie réelle ϵ_1 à partir de la partie imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique du solide. Keil (28) a effectué ce calcul dans le cas du xénon solide.

Pour comprendre l'origine des maxima observés dans nos spectres de pertes d'énergie, il est intéressant de les comparer avec les spectres d'absorption optiques tout en restant conscient du fait que ces derniers ne traduisent que la fonction $\operatorname{Im}_\perp \epsilon(\vec{q},\omega)$. En réalité dans la limite $\vec{q} \rightarrow 0$, $\epsilon_\perp(0,\omega) = \epsilon_\parallel(0,\omega)$.

Une théorie microscopique des excitations créées dans un isolant à large bande interdite a été développée par Horie (57) et Miyakawa (58) pour les excitations longitudinales, et par Stolz (59) pour les excitations transversales.

Résumons brièvement la démarche suivie par Miyakawa. Elle consiste à linéariser les équations de mouvement des opérateurs création et destruction de paires électron - trou, en utilisant des fonctions de Hartree-Fock et en séparant tous les états de spin et de polarisation. L'interaction coulombienne à longue portée est responsable de plusieurs termes de couplage ; le plus simple est le couplage entre un électron et un trou qui entraîne la formation d'un exciton. Après être passé en "représentation d'exciton" suivant une méthode bien connue et décrite par Knox (60), par exemple, il reste un terme d'interaction dipolaire qui disparaît pour les états triplets et l'état singlet transversal, et ne subsiste que pour l'état singlet longitudinal. Miyakawa déduit alors pour cet état singlet une relation de dispersion qui s'écrit simplement

$$\epsilon_\parallel = 0$$

On peut représenter cette solution comme une onde de polarisation longitudinale de nature collective qui se propage dans le cristal à cause d'une interaction de type dipolaire et que nous appellerons plasmon pour des raisons de commodité (en fait cette solution se réduit au plasmon d'électrons libres bien connu dans la limite où la largeur de la bande d'énergie interdite se réduit à zéro). Nous discuterons plus loin les critères d'existence d'une telle excitation.

En résumé, on doit s'attendre à trouver dans un spectre de pertes d'énergie trois contributions principales des électrons de valence p, à savoir des excitons, des transitions individuelles interbandes et des plasmons.

III. 3b -a) Excitons

Les excitons dans les solides rares ont été largement étudiés par absorption optique dans le domaine de l'ultra-violet. Dans leurs expériences Haensel et al (31, 32) ont mis en évidence dans tous ces solides un doublet principal accompagné de pics secondaires. La position de ce doublet principal correspond à 12,10 eV et 12,35 eV pour l'argon, 10,25 eV et 10,89 eV pour le krypton, 8,45 eV et 9,56 eV pour le xénon. Ces résultats semblent coïncider avec un modèle d'exciton de Wannier pour lequel l'énergie comptée à partir du haut de la bande de valence est donnée par la formule $E = E_G - \frac{G}{n^2}$. Le doublet principal correspond aux raies $n = 1$ des excitons Γ formés entre la bande de valence dégénérée à cause du couplage spin-orbite et la bande de conduction. Les pics secondaires peuvent provenir des raies $n = 2, 3, \dots$ au centre la zone de Brillouin ou bien de la raie $n = 1$ pour des excitons en d'autres points de la zone de Brillouin.

Nos expériences par pertes d'énergie ne nous permettent pas d'apporter d'information supplémentaire sur les excitons, à cause de la faible résolution de notre analyseur. De plus, si nos spectres de pertes d'énergie nous permettent bien de mettre en évidence des excitons longitudinaux, ceux-ci sont écrantés par un facteur $|\epsilon|^2$.

Les pics désignés par A dans le tableau de nos résultats semblent bien devoir être attribués à la formation d'excitons. Il est relativement net dans le cas de l'argon, mais se présente plutôt comme un changement de pente sur le profil du spectre dans le cas du krypton et du xénon.

III. 3b - β) Transitions individuelles interbandes

Nous avons vu dans la première partie que dans le cas du polaire réel et en utilisant l'approximation de Hartree-Fock :

$$\text{Im} \frac{1}{\epsilon_{\text{HF}}} = - \frac{2\pi^2 e^2}{m} \sum_n \frac{f_{on}}{\omega_{no}} \delta(\omega - \omega_{no}) \quad (\text{équation 49, page 57})$$

En fait cette sommation sur l'indice n englobe une sommation quadruple :

$$\sum_j \sum_{j'} \sum_k \sum_{k'}$$

où j et j' sont des indices de bandes

$E_j(\vec{k})$ désigne un état d'énergie occupé

$E_{j'}(\vec{k}')$ est un état d'énergie vide

Si $f_{jj'}$ = force d'oscillateur de la transition $E_{jj'} = E_{j'} - E_j$

$$\text{et } \hbar\omega_{jj'} = E_{jj'}$$

$$\text{Im} \frac{1}{\epsilon_{\text{HF}}} = - \frac{2\pi^2 e^2}{m} \sum_j \sum_{j'} \sum_k \sum_{k'} \frac{f_{jj'}}{\omega_{jj'}} \delta[\hbar\omega - E_{j'}(\vec{k}') - E_j(\vec{k})]$$

Si on se restreint aux transitions verticales ($k = k'$) et ceci est valable à cause des ordres de grandeur, et si on remplace la sommation sur les $\vec{k}$ par une intégrale dans la zone de Brillouin de volume Ω :

$$\text{Im} \frac{1}{\epsilon_{\text{HF}}} = - \frac{2\pi^2 e^2}{m} \sum_{jj'} \frac{1}{\Omega} \int \frac{f_{jj'}}{\omega_{jj'}} \delta(E_{jj'} - \hbar\omega) d^3k$$

et cette intégrale de volume se transforme en une intégrale de surface

$$\text{Im} \frac{1}{\epsilon_{\text{HF}}} = - \frac{2\pi^2 e^2}{m} \sum_{jj'} \frac{1}{\Omega} \int \frac{f_{jj'}}{\omega_{jj'}} \frac{dS}{\nabla_k E_{jj'}}$$

la surface d'intégration est dite surface d'énergie interbande constante et est fixée par $\hbar\omega - E_{jj'} = 0$. La fonction perte d'énergie présente donc des singularités analytiques chaque fois que $\nabla_k E_{jj'}(\vec{k}) = 0$.

Les points correspondants sur la surface à ces singularités dites de Van Hove sont en général des points de haute symétrie tels que Γ , X ou L pour un cristal à structure cubique à faces centrées.

Il semble ainsi possible d'attribuer à ce type d'excitation certains pics de nos spectres, ceux regroupés sous la lettre B. En fait dans nos expériences, ces pics sont nettement écrantés et se traduisent plutôt

sous la forme de bandes assez larges et aplaties (voir le krypton et le xénon par exemple). Dans le cas de l'argon un pic très net à 16,9 eV est visible : cette valeur est à rapprocher d'une transition permise $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma'_{25}$ pour 16,2 eV. En effet l'examen de la structure de bandes de l'argon laisse prévoir une forte densité d'états vides à symétrie d juste au-dessus du point Γ'_{25} .

III. 3b - γ) Plasmons

Contrairement à ce qu'avait prédit Horie (57), les calculs de Miyakawa (58) montrent que excitons et plasmons peuvent coexister dans un isolant. Un plasmon peut être interprété dans ce cas comme une onde de polarisation longitudinale se propageant dans le cristal sous l'effet d'une interaction dipolaire. Ceci rejoint la conclusion de Heller et Marcus (61) : le recouvrement des fonctions d'onde des atomes voisins n'est pas nécessaire pour qu'il y ait transfert d'énergie par le mécanisme d'exciton, l'interaction électromagnétique entre les dipôles peut suffire. Mais les forces d'oscillateur doivent obéir à certaines conditions pour qu'une solution du type plasmon puisse exister. Miyakawa a montré en effet qu'elle n'existe qu'au-dessus d'une singularité M_3 de Van Hove correspondant à une absorption optique importante, et que la valeur moyenne de ϵ_2 doit décroître très rapidement après cette bande d'absorption.

Dans le cas du xénon, il y a une forte bande d'absorption optique entre 11 et 14 eV et ensuite une décroissance très nette s'amorce. Ce sont les conditions idéales pour l'observation d'un pic de plasmon. Or dans le spectre de pertes d'énergie, le pic C très intense est observé pour une valeur ΔE de 15 eV. Nous pouvons donc tout à fait raisonnablement l'attribuer à l'excitation d'un plasmon.

Dans un modèle simple où nous ne considérons qu'une seule fréquence caractéristique ω_g avec une force d'oscillateur unité, la fréquence de plasmon se calcule à partir de la formule

$$\omega^2 = \omega_g^2 + \omega_p^2$$

où $\hbar\omega_g = E_g$

et $\omega_p^2 = \frac{4\pi n_{\text{eff}} e^2}{m}$

n_{eff} est le nombre effectif d'électrons par atome, qui prennent part à ce type d'oscillation collective. Ce type de relation se comprend très bien dans le modèle de Mott discuté dans le premier chapitre (équation (46) page 29). Si on suppose $n_{\text{eff}} = 6$ électrons p/ atome on calcule à partir de cette formule :

xénon	$\hbar\omega = 15,1 \text{ eV}$
krypton	$\hbar\omega = 17,7 \text{ eV}$
argon	$\hbar\omega = 20,1 \text{ eV}$
néon	$\hbar\omega = 24,4 \text{ eV}$

valeurs qui correspondent relativement bien aux valeurs mesurées pour le pic C respectivement 15,0 eV, 17,8 eV, 19,8 eV .

III. 3b - d) Transitions individuelles à partir de niveaux plus profonds

L'interprétation des pics plus lointains, en particulier de ceux que nous avons regroupés sous la lettre D dans le tableau des résultats semble devoir nécessiter l'intervention d'électrons plus profonds. En effet, la valeur des pertes d'énergie correspondant à ces pics peut être rapprochée des énergies d'ionisation des niveaux 5s, 4s et 3s du xénon, du krypton et de l'argon qui sont respectivement de 20 eV, 24 eV et 27 eV . Rappelons qu'à cause des règles de symétrie, ces électrons s vont transiter vers des états à caractère p de la bande de conductibilité.

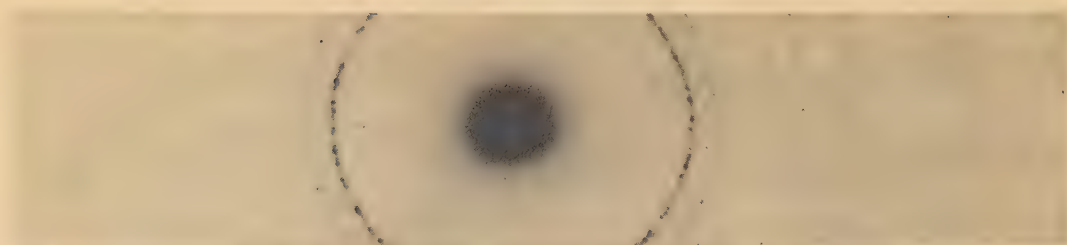
Dans un domaine d'énergie plus lointain nous avons observé des structures liées vraisemblablement à l'excitation d'électrons profonds : électrons 4d dans le xénon, 3d dans le krypton. Nous réservons pour le chapitre suivant consacré uniquement à ce type d'excitations la discussion des profils expérimentaux que nous avons enregistrés.

LEGENDE DES FIGURES DU CHAPITRE III

- Planche III : Diagrammes de diffraction du xénon, du krypton, de l'argon et du néon solides. Les anneaux sont caractéristiques d'une structure cubique à faces centrées.
- Planche IV : Evolution de la structure cristalline pendant un recuit.
Fig. 1 : Schéma de principe de la chambre haute pression.
Figs. 2, 3, 4 : Diagrammes de diffraction de l'azote solide α pendant un recuit dans la chambre haute pression (la figure 4 correspond à un monocristal orienté vraisemblablement dans le plan (100)).
- Planche V : Micrographies de gaz solidifiés
Fig. 1 : Krypton
Fig. 2 : Argon
Fig. 3 : Azote
Fig. 4 : Azote
- Planche VI : Spectres de pertes d'énergie de gaz solidifiés sur un support de carbone amorphe.
- Planche VII: Niveaux électroniques de la molécule d'azote (fig. 1) et des gaz rares (fig. 2).
- Planche VII bis : Fonction perte d'énergie et constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 dans l'azote et l'oxygène solides calculées par Daniels à partir de mesures de pertes d'énergie (communication privée).
- Planche VIII: Structure de bandes et courbe de densité d'états de l'argon solide dans la phase cubique à faces centrées (d'après Ramirez et Falicov (54)).
-

Planche III

XENON



KRYPTON



ARGON



NEON



↑
311

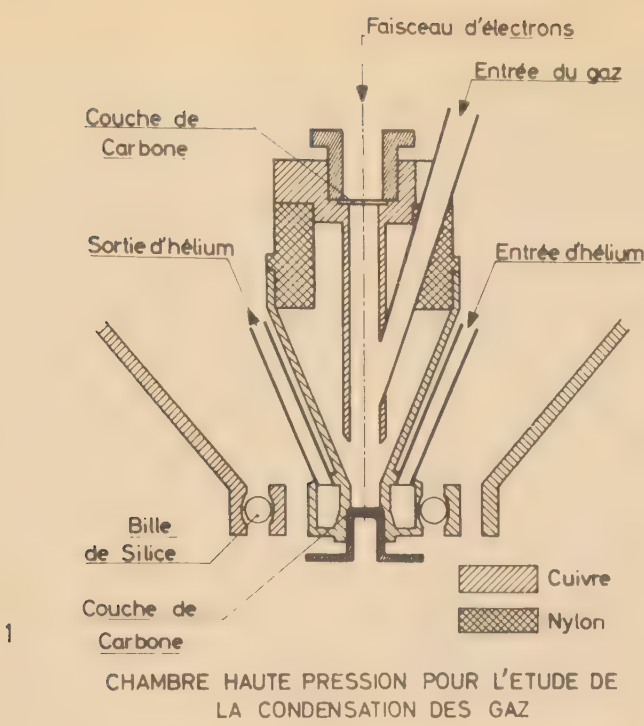
↑
200

↑
111

↑
220

↑
222

Planche IV



2



3



4

Planche V

1



2



3



4



Planche VI

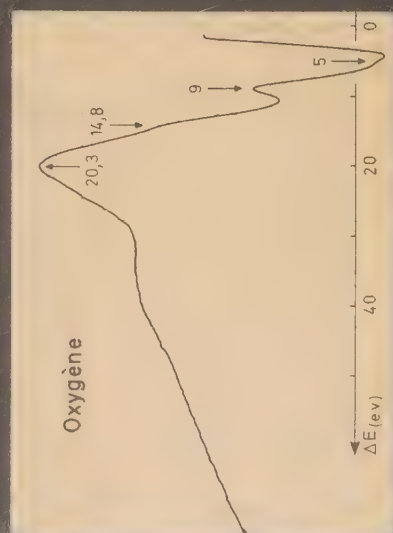
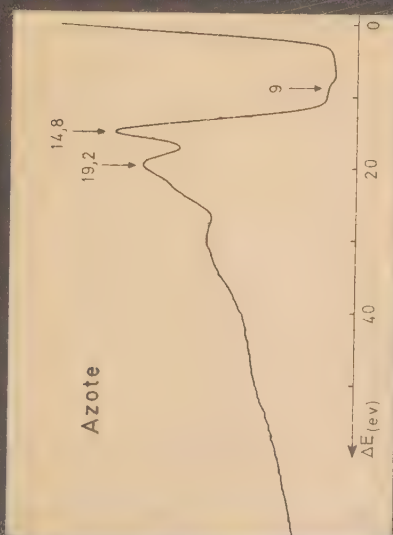
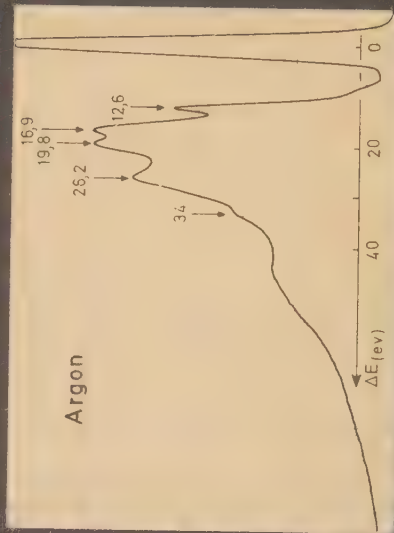
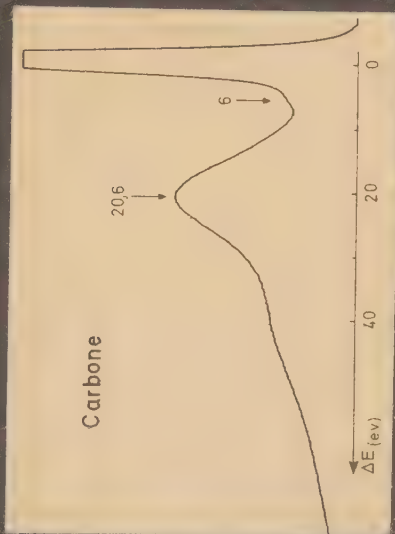
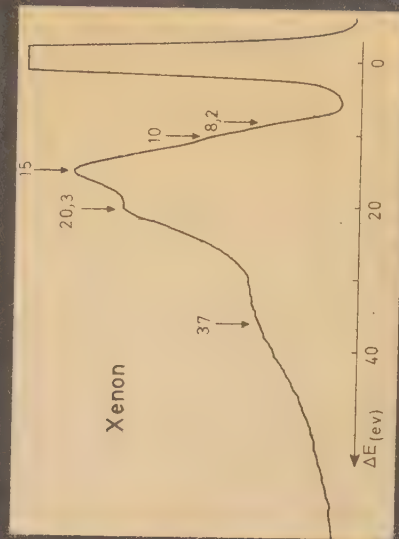
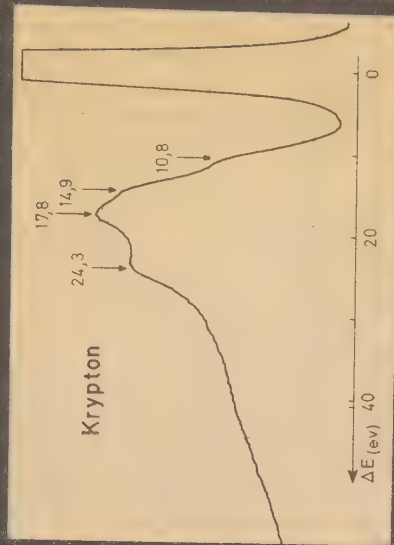


Planche VII

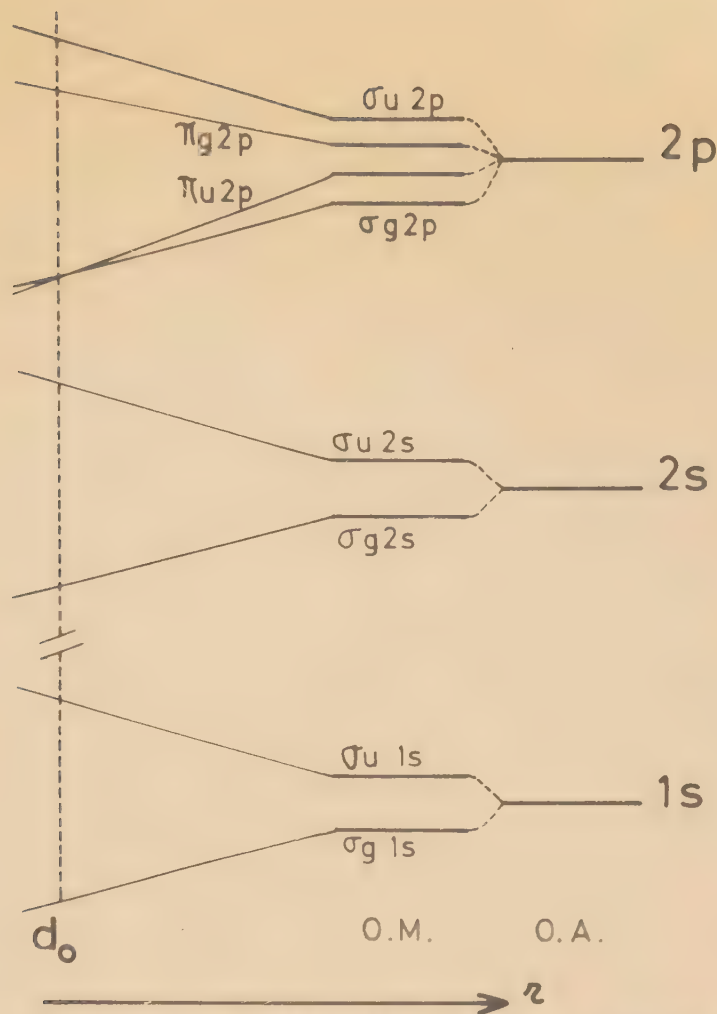


Fig. 1 - Niveaux des orbitales moléculaires dans un système à deux centres portant des charges nucléaires égales (d'après Herzberg (50)). d_0 représente la distance interatomique dans la molécule N_2 .

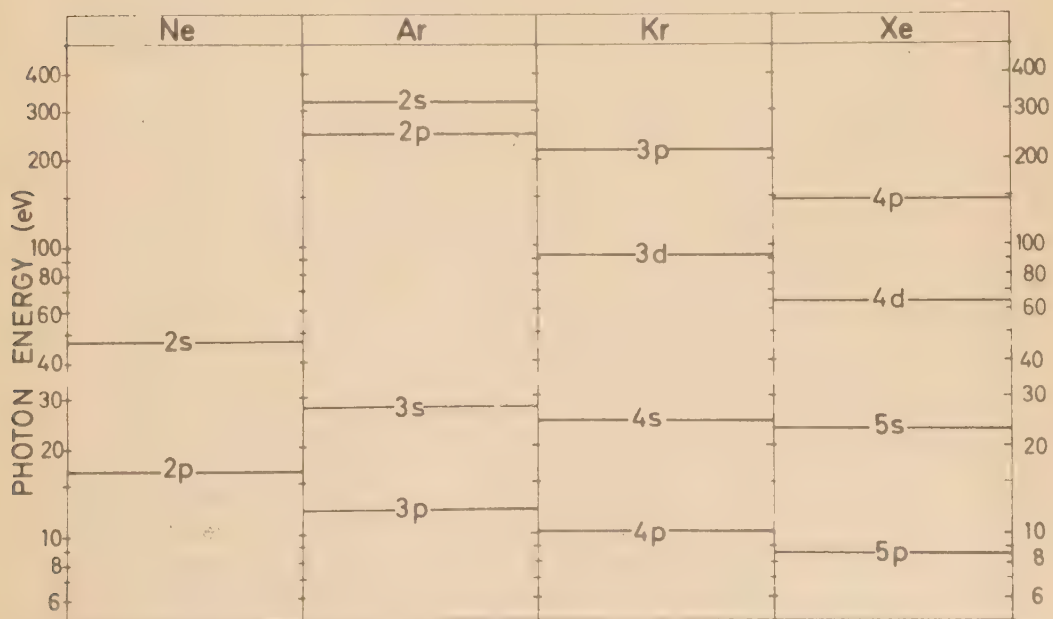


Fig. 2 - Niveaux atomiques pour le néon, l'argon, le krypton et le xénon (d'après Haensel (34)).

Planche VIIbis

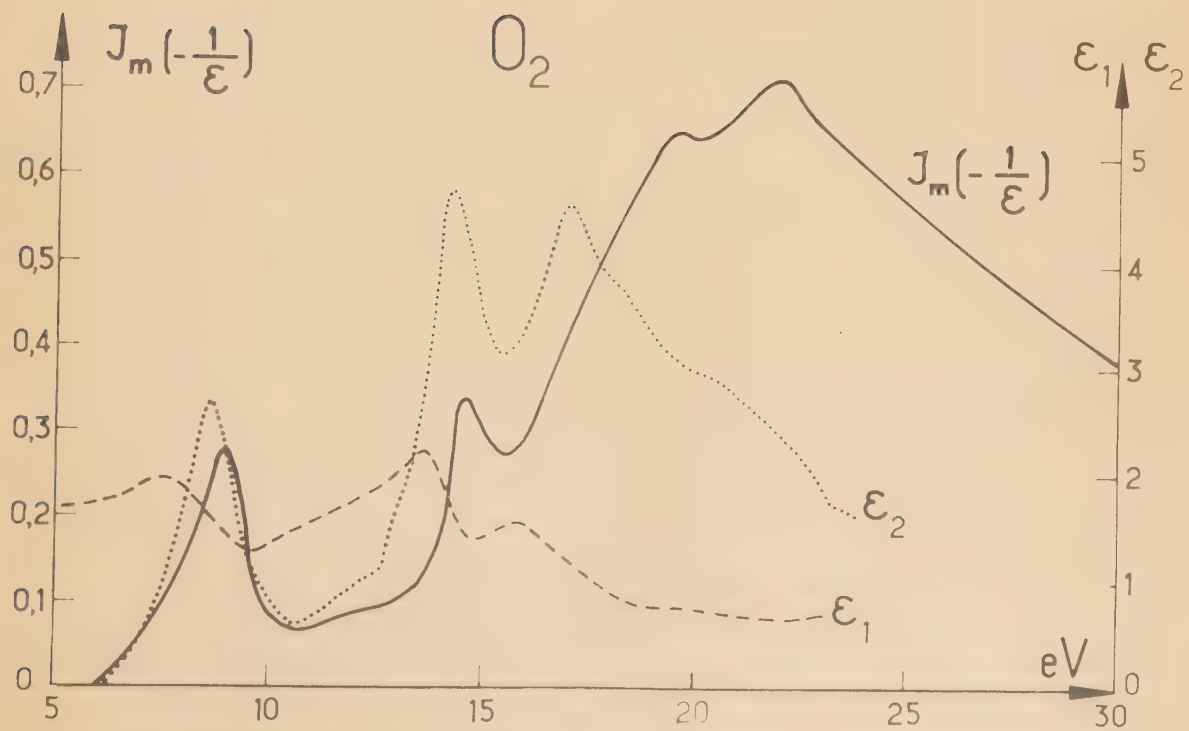
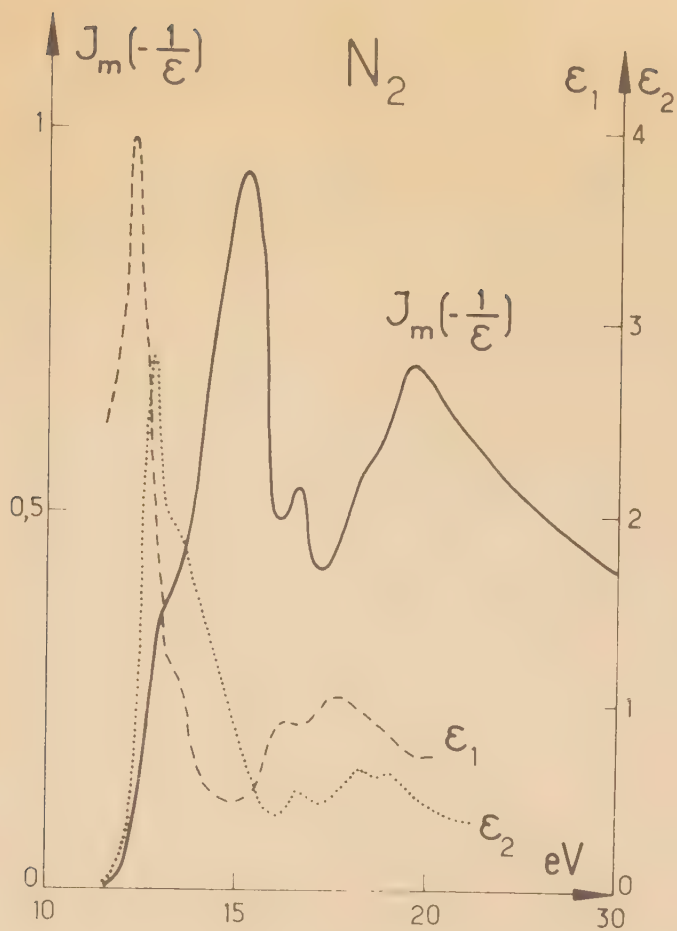


Planche VIII

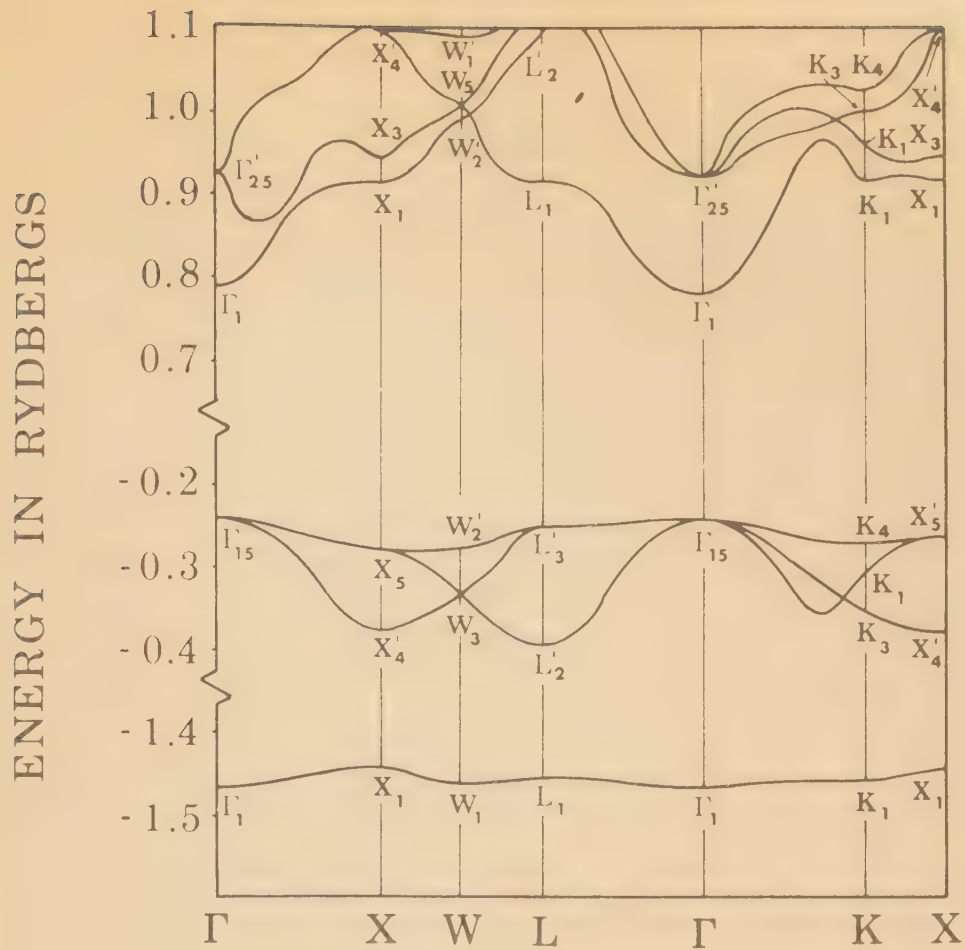
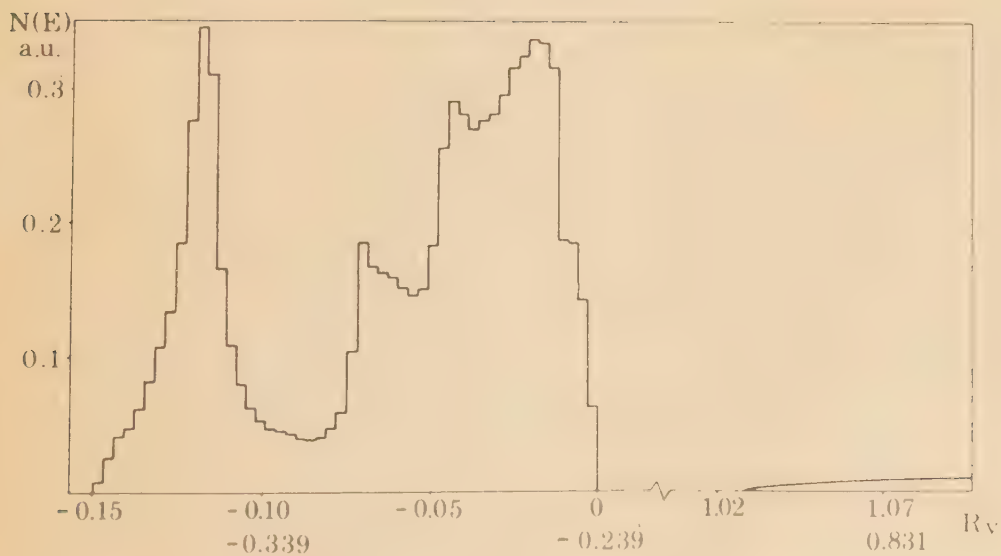
Fig. 3. Energy bands of fcc argon [with $t(0) = 0$].

FIG. 6. Density of states of the valence and the conduction bands of fcc argon. Energy values are referred to the top of the valence band (upper scale) and to the ordinary scale used in Fig. 3 (lower scale).

CHAPITRE IV

EXCITATION DE NIVEAUX ATOMIQUES PROFONDS

IV. 1 : <u>Spectres de pertes d'énergie dues à l'excitation</u> <u>de niveaux profonds</u>	p. 69
IV. 1a: Résultats	p. 70
IV. 1a - α) Lithium	p. 71
IV. 1a - β) Béryllium	p. 72
IV. 1a - γ) Carbone	p. 73
IV. 1a - δ) Azote et oxygène solides	p. 73
IV. 1a - ϵ) Magnésium	p. 74
IV. 1a - ξ) Aluminium	p. 74
IV. 1a - η) Silicium	p. 75
IV. 1a - θ) Solides rares	p. 76
IV. 1b : Interprétation des résultats	p. 76
IV. 1c : Distribution angulaire des électrons ayant excité un niveau profond	p. 85
IV. 1d : Libre parcours moyen pour l'excitation d'un électron profond. Influence de l'épaisseur. Nature du fond continu.....	p. 89
IV. 2 : <u>Images formées avec des électrons ayant excité un</u> <u>niveau profond</u>	p. 94
IV. 2a : Résultats expérimentaux.....	p. 95
IV. 2a - α) Graphite	p. 95
IV. 2a - β) Alliage silicium-cuivre	p. 97
IV. 2a - γ) Aluminium	p. 98
IV. 2b : Etude théorique de la contribution des électrons ayant excité un niveau profond, à la formation de l'image	p. 100
IV. 2b - α) Rappels de la théorie dynamique	p. 100
IV. 2b - β) Influence de la diffusion inélastique	p. 102
IV. 2c : Possibilités d'analyse locale à partir des pertes dues à l'excitation de niveaux profonds.....	p. 104

L'excitation dans les solides de niveaux profonds atomiques à l'aide d'électrons incidents de moyenne énergie a été mise en évidence, voici près de 30 ans, par Ruthemann (62). Après avoir observé le caractère discret des pertes d'énergie dans un solide, il a étendu ses investigations à un domaine d'énergie plus élevé et a observé dans un film mince de collodion un pic très net à 291 eV correspondant à l'excitation d'un électron K du carbone, un maximum plus faible à 543 eV provenant de l'excitation d'un niveau identique dans l'oxygène et une discontinuité aux environs de 400 eV pouvant être attribuée à l'azote. Ce travail eut l'intérêt de montrer que la probabilité d'excitation de ces niveaux atomiques profonds est suffisamment importante pour produire dans le spectre des pertes d'énergie des pics très nettement décelables. Quelques années plus tard, Ruthemann (63) complétait cette étude en mesurant en particulier l'angle de diffusion des électrons ayant provoqué l'excitation d'un niveau X. (Rappelons que dans ses expériences, l'énergie des électrons incidents était de 7,5 kV en général).

Pendant ce temps, Hillier et Baker (64) songeaient à utiliser ce phénomène à des fins d'analyse chimique ponctuelle : leur appareil, appelé "microanalyseur électronique" consistait en un microscope renversé produisant une petite sonde sur la surface de l'échantillon, l'analyse en énergie se faisait sur le faisceau transmis et la formation de l'image par la méthode à ombre. Ils reprirent les expériences de Ruthemann, les étendirent en détectant les lignes K du béryllium et de l'aluminium, les lignes L du fer et du zinc. Mais, par la suite, cette méthode ne connut pas les développements que l'on pouvait en espérer, ceci étant dû vraisemblablement aux difficultés expérimentales (résolution insuffisante de leur analyseur, temps de pose très longs pour l'enregistrement des spectres).

Ce n'est que récemment que de nouveaux résultats ont été obtenus dans ce domaine. Watanabe (65) a observé l'excitation par des électrons de 50 kV des niveaux L_{2-3} dans l'aluminium et l'alumine ; il a montré que les pics dûs à l'excitation des électrons profonds sont en fait des bandes présentant une certaine structure, et a suggéré de les comparer avec les structures fines qui suivent le seuil d'absorption des rayons X.

C'est ce qu'ont fait de façon plus complète Swanson et Powell (66) pour le seuil L_{2-3} de l'aluminium et Swanson et Codling (67) pour le seuil K du béryllium. Ces derniers ont en outre développé une technique

de calcul qui leur a permis d'extraire de leurs spectres expérimentaux un certain nombre de renseignements concernant les forces d'oscillateur et les sections efficaces de diffusion.

L'idée d'utiliser ces pertes caractéristiques à des fins de micro-analyse n'était pas morte pendant ce temps. Sur un microscope électronique à transmission classique, Wittry (68) a adapté tout récemment un spectromètre électronique et s'en est servi pour développer une technique d'analyse par aire sélectionnée. Nous reviendrons sur ce problème de microanalyse à partir des pertes caractéristiques à la fin du chapitre.

Il a cependant été peu souligné jusqu'à maintenant que l'étude des pertes d'énergie dans un domaine d'énergie s'étendant de 30 à 500 eV permet d'obtenir des informations sur la structure de bandes des solides. Il existe en effet un grand nombre de méthodes expérimentales permettant d'explorer les états électroniques dans un solide au voisinage (10 à 20 eV) de l'énergie de Fermi. Or, dans ce domaine d'énergie, les propriétés électroniques qui nous intéressent (densité d'états, masse effective, largeur de bandes) ne sont pas accessibles par l'étude du spectre d'énergie : la distribution continue des excitations individuelles dont on devrait analyser les caractères avec soin, est masquée par les phénomènes de résonance (plasmons) dus à l'interaction entre les électrons.

Par contre, si on désire étudier les états bien au-dessus du niveau de Fermi, les méthodes expérimentales sont rares : la seule à être largement développée jusqu'à présent est l'absorption X. Mais son champ d'application a été réduit pour les matériaux légers en particulier, car il est nécessaire d'avoir une source de rayons X très mous. Donc même avec cette méthode, on a obtenu fort peu de résultats expérimentaux jusqu'à ce qu'on commence à utiliser la radiation continue émise par un synchrotron (180 MeV du NBS à Washington - 750 MeV de la Faculté des Sciences de Tokyo - 7,5 GeV du DESY de Hambourg).

Dans ce qui suit nous allons présenter d'abord les spectres de pertes d'énergie que nous avons obtenus avec notre analyseur. Nous nous attacherons ensuite à interpréter nos profils expérimentaux en les reliant à la structure électronique des solides. Nous terminerons en examinant dans quelle mesure ces processus d'excitation d'un niveau profond agissent sur la diffusion des électrons par un solide.

IV. 1 - Spectres de pertes d'énergie dues à l'excitation de niveaux profonds

Sous l'impact d'un électron incident, un électron appartenant à une couche profonde subit une transition vers un niveau inoccupé d'énergie plus élevée (en général dans la bande de conduction). Ceci se traduit dans le spectre des pertes d'énergie par l'apparition, au-delà d'un certain seuil d'absorption, d'une structure modulée et étendue qui se superpose au fond continu.

Nous avons étudié l'excitation des niveaux K des matériaux légers (de la première ligne du tableau de Mendeleieff), à savoir le lithium, le béryllium, le carbone, l'azote et l'oxygène solides. Nous manquons totalement des résultats sur le bore et le néon.

Dans la deuxième ligne du tableau périodique, nous nous sommes intéressés au niveau L du magnésium, de l'aluminium et du silicium.

Au cours de nos expériences, nous avons détecté des pertes provenant de l'excitation de niveaux M, N, O dans des éléments plus lourds, mais nous n'en avons pas entrepris une étude systématique. Nous porterons cependant une attention particulière à l'excitation des électrons 3d dans le krypton solide et 4d dans le xénon solide.

Avant d'entreprendre un exposé de nos résultats élément par élément, considérons brièvement les autres techniques expérimentales qui peuvent nous fournir des éléments de comparaison car, comme nous l'avons signalé, nous ne disposons que de très peu de spectres de pertes dans ce domaine d'énergies.

Une mesure d'absorption X se fait en comparant pour une longueur d'onde donnée l'intensité incidente I_0 et l'intensité transmise I par un échantillon d'épaisseur x . Le coefficient d'absorption linéaire est défini par

$$\mu = \frac{1}{x} \log \frac{I_0}{I} \quad . \quad \text{Il décroît régulièrement}$$

avec la longueur d'onde jusqu'à ce qu'on atteigne une limite correspondant à l'énergie juste suffisante pour amener un électron d'une des couches complètes internes jusqu'au premier niveau inoccupé. A ce moment, le coefficient d'absorption augmente brutalement. Après une région de structure fine plus ou moins étendue, la décroissance monotone avec la longueur d'onde reprend. Nous appellerons seuil d'absorption le point correspondant à la première inflexion sur la courbe $\mu(E)$ ou plus simplement - mais c'est une approximation - le point milieu entre le fond de la dépression

précédant l'absorption et le premier maximum. Nous désignerons par A, B, C... les maxima successifs du spectre des pertes à partir du seuil, et par α , β , γ ... les minima successifs.

Signalons brièvement deux autres types d'expériences capables de nous apporter des renseignements complémentaires. La première méthode consiste en l'analyse spectroscopique des rayons X diffusés par un solide. Comme l'a établi Das Gupta (69), on distingue plusieurs composantes dans ce spectre : une raie Rayleigh diffusée élastiquement^x et dépendant de l'angle de diffusion, et une contribution caractéristique (composée de raies ou bandes) dépendant du matériau diffuseur mais pas de l'angle de diffusion. C'est l'étude de cet effet, dit effet Raman, qui permet de mesurer l'énergie de liaison des électrons profonds dans un solide. Das Gupta a appliqué cette méthode à la mesure du niveau K dans le lithium, le béryllium et le bore, puis Hayasi, Suzuki et Hayasi (70) ont vérifié ce phénomène en mesurant les termes relatifs au niveau K du béryllium, du bore et du carbone. Récemment, Suzuki et al. (71) ont observé avec davantage de précision la forme de la bande Raman pour ces différents corps. Ils concluent qu'il existe bien une certaine similitude entre la bande Raman et le spectre d'absorption X, mais ils n'ont pas détecté de structure fine, vraisemblablement à cause de leur faible pouvoir de résolution.

L'ESCA ("Electron Spectroscopy for Chemical Analysis") développée en Suède par K. Siegbahn et son équipe (72) consiste à effectuer la spectroscopie des électrons émis par une substance sous l'impact d'un faisceau de rayons X. Connaissant l'énergie des photons incidents et mesurant l'énergie cinétique des électrons émis, on peut en déduire l'énergie de l'électron dans un cristal par rapport à un niveau bien déterminé : l'électron hors du cristal. Il faut noter que ceci est un peu différent de ce qu'on obtient par pertes d'énergie ou absorption X : en effet l'énergie mesurée par ESCA concerne un électron éjecté hors du cristal, alors que le seuil d'absorption X ou de pertes d'énergie concerne un électron amené dans le premier niveau inoccupé.

IV. 1a - Résultats

Dans ce qui suit, nous allons présenter nos courbes expérimentales en les comparant dans la mesure du possible avec les résultats d'autres auteurs. Insistons dès maintenant sur le fait que l'épaisseur des échantillons doit être suffisamment faible afin que la structure associée

^x .. et de façon cohérente, une bande Compton diffusée inélastiquement ...

à l'excitation des électrons profonds ne soit pas noyée dans le fond continu.

IV. 1a - α) Lithium

La grande réactivité chimique du lithium, en particulier avec l'eau et l'oxygène, a empêché pendant longtemps son observation en microscopie électronique. Une technique de préparation a été mise au point dans notre laboratoire (73) et nous a permis d'obtenir des plages suffisamment minces pour en étudier le spectre de pertes d'énergie.

Les échantillons sont amincis sous atmosphère inerte (argon ou hélium dans une enceinte préalablement vidée à 10^{-4} torr) soit par polissage chimique dans une solution contenant 50% méthanol, 50% xylène, soit plus simplement en coupant des lamelles aussi fines que possible avec une lame de rasoir. Pendant leur transfert jusque dans le microscope, ils sont maintenus sous un violent courant d'hélium gazeux.

Plusieurs tests peuvent être utilisés pour vérifier que le matériau observé est bien du lithium métallique. Le premier consiste à étudier son diagramme de diffraction (structure cubique centrée avec un paramètre $a = 3,51 \text{ Å}$). On peut aussi se servir du spectre des pertes d'énergie dues aux plasmons : quand il s'agit bien de lithium métallique, on distingue facilement plusieurs pics correspondant à l'excitation de plasmons successifs. La valeur de $\hbar\omega_p$ que nous avons mesurée ($\hbar\omega_p = 7,1 \text{ eV}$) est en bon accord avec celle publiée par Kunz (74) et correspond bien à celle calculée dans un modèle d'électrons libres, corrigée en tenant compte des transitions interbandes (Paasch (75)). Quand l'échantillon est passablement transformé en hydroxyde LiOH, les pics deviennent moins nets et une large bosse apparaît entre 18 et 20 eV.

Sur les échantillons propres et suffisamment minces, nous avons pu enregistrer le profil des pertes d'énergie dues à l'excitation d'un électron K : la figure IX. 1 est un relevé densitométrique d'une couche expérimentale et sur la figure X. 1 nous avons porté pour comparaison la courbe d'absorption X obtenue par Skinner et Johnston. (76).

Dans le tableau suivant, tous les résultats relatifs au lithium sont regroupés :

eV	Nos résultats	Absorption X (76)
Seuil K	53,4 $\pm$ 0,5	54,2
A	54,1 $\pm$ 0,5	55,0 net
B	57,5 $\pm$ 0,5	58,2 net
C	61,1 $\pm$ 1	63,4 net
D		65,7 diffus
E	69,7 $\pm$ 1	71,8 diffus

Le lithium présente à une température légèrement inférieure à celle de l'azote liquide une transformation de structure (cubique centrée $\rightarrow$ cubique à faces centrées ou cubique centrée $\rightarrow$ hexagonale compacte suivant l'état d'écroutissage du métal). Aussi avons-nous entrepris la comparaison des pertes d'énergie à température ambiante et à basse température (entre 20°K et 50°K). Malheureusement, nous avons observé que cette transformation de structure n'est pas générale (77). Aussi n'avons-nous pas pu déceler une modification notable du spectre de pertes d'énergie.

IV. la - β) Béryllium

Les lames minces de béryllium sont préparées par polissage chimique. Il nous a été possible d'observer dans les plages très minces le spectre K caractéristique.

La figure IX. 2 est un enregistrement densitométrique d'un de nos spectres et sur la figure X. 2 nous avons reporté pour comparaison un spectre de rayons X dû à Swanson et Codling (67). Dans le tableau suivant nous avons regroupé tous les résultats expérimentaux disponibles à ce jour.

eV	Pertes d'énergie		Absorption X		Diffusion Hayasi (70)
	de travail	Swanson et Codling (67)	Swanson Codling(67)	Lukirskii Brytov(78)	
Seuil K	111,5 $\pm$ 0,5	111,7 $\pm$ 0,4	112,1	111,5	114,7
A	113,3 $\pm$ 0,5	113,4 $\pm$ 0,4	113,5	113,0	
B			116,2		
C	118,6 $\pm$ 0,5	118,7 $\pm$ 0,4	118,6		
D		124,0 $\pm$ 0,5	122,3	123,0	
E	125,0 $\pm$ 0,5		125,5		
F	140,8 $\pm$ 2	140,6 $\pm$ 2	142,3	139	
G		160 $\pm$ 2	160	160	

IV. 1a - γ) Carbone

Nous avons étudié le carbone sous deux formes différentes : amorphe ou cristallin à l'état de graphite. Les films de carbone amorphe sont préparés par évaporation sous vide tandis que les lames minces de graphite sont obtenues par clivage.

Curieusement il semble que ce matériau ait été peu étudié car nous n'avons pas trouvé de spectres d'absorption X relatifs au carbone, ni d'autres travaux en pertes d'énergie mentionnant la structure étendue : Wittry, Ferrier et Cosslett (68) ne distinguent qu'un seul pic pour un film mince et un deuxième pic apparaît pour un film plus épais dû vraisemblablement à l'excitation d'un plasmon en plus de l'excitation d'un électron K. Pour notre part, nous avons toujours observé un doublet très net séparé par un écart de 7 eV environ (voir les figures IX. 3 et IX. 4 relatives respectivement au carbone amorphe et au graphite).

eV	Carbone amorphe	Graphite
Seuil K	285 $\pm$ 2	285 $\pm$ 2
A	287 $\pm$ 2	287 $\pm$ 2
B	294 $\pm$ 2	294 $\pm$ 2
C		309 $\pm$ 3
D		330 $\pm$ 4
E		362 $\pm$ 4

IV. 1a - δ) Azote et oxygène solides

Au cours de notre étude des pertes d'énergie dans les gaz solidifiés, nous avons étendu naturellement nos investigations vers les hautes énergies. C'est ainsi que nous avons décelé l'excitation d'électrons K dans l'azote et l'oxygène solides. Les spectres relatifs à l'azote présentent un pic très aigu à 404 eV suivi d'une bosse que l'on peut vraisemblablement attribuer à l'excitation d'un "plasmon" supplémentaire (en supposant que le pic à 15 eV dans le spectre de l'azote correspond à l'excitation d'un plasmon). Le spectre de l'oxygène solide est caractérisé par une bosse assez mal définie à cause de son intensité très faible. Aucune autre étude expérimentale sur ces solides ne semble avoir été faite à ce jour.

eV	Azote	Oxygène
Seuil K	402 $\pm$ 2	540 $\pm$ 5
A	404 $\pm$ 2	
B	420 $\pm$ 2	

IV. 1a - ϵ) Magnésium

L'étude de l'excitation du niveau L_{2-3} du magnésium présente des difficultés car les couches très minces de magnésium préparées par évaporation sous vide s'oxydent très rapidement. Cependant comme pour le lithium on a pu tester l'état d'oxydation au moyen des figures de diffraction et du spectre de plasmons : dans le cas du magnésium pur, les pics de plasmons ($\hbar\omega = 10,5$ eV) sont fins et nets ; si le métal est très oxydé à ce spectre discret vient se superposer un pic très large aux alentours de 20 eV.

A titre de comparaison, nous disposons des très bonnes courbes d'absorption X pour le magnésium et l'oxyde de magnésium publiées par Fomichev et Zhukova (79) et dans le tableau suivant nous comparons nos structures et les leurs.

eV	Pertes d'énergie ce travail		Absorption X - Fomichev et Zhukova (79)	
	Mg	Mg oxydé	Mg	MgO
Seuil L	49,5 $\pm$ 0,5	52,5 $\pm$ 0,5	49,6	53
A			50,0	53,5
B	52,5 $\pm$ 0,5	55,0 $\pm$ 0,5	52,9	57,4
C			55,6	
D	69,5 $\pm$ 0,5	69,5 $\pm$ 0,5	69,2	70,5
E			88,3	89,0

La faible résolution de notre analyseur et l'oxydation toujours relativement importante de nos échantillons ne nous ont pas permis de mettre en évidence le pic très net et fin decelé par Fomichev et Zhukova juste au voisinage du seuil.

IV. 1a - ξ) Aluminium

L'aluminium a fait l'objet d'un grand nombre d'études, car la technique de préparation de films minces est simple que ce soit par évaporation sous vide ou polissage électrolytique. L'oxydation reste superficielle et gêne beaucoup moins l'enregistrement des spectres de pertes caractéristiques. Dans les figures XVII a, b, et c nous avons reproduit trois relevés

densitométriques relatifs à un film mince d'aluminium évaporé polycristallin et à de l'alumine et à un échantillon d'aluminium monocristallin. La figure X. 3 permet de comparer un de nos spectres caractéristiques et la courbe d'absorption due à Sagawa (80). Dans le tableau suivant nous avons reporté nos résultats relatifs à ces trois types d'échantillons.

eV	Aluminium Polycristal	Aluminium Monocristal	Al_2O_3
Seuil L	72,5 $\pm$ 0,5	72,5 $\pm$ 0,5	76,5 $\pm$ 0,5
A	74,7 $\pm$ 0,5	74,7 $\pm$ 0,5	73,2 $\pm$ 0,5
B	83,5 $\pm$ 0,5	83,5 $\pm$ 0,5	
C		88,5 $\pm$ 0,5	
D	96,5 $\pm$ 0,5	96,5 $\pm$ 0,5	96,9 $\pm$ 0,5
E	110,8 $\pm$ 1	111 $\pm$ 1	
F	125,3 $\pm$ 1	125 $\pm$ 1	
G		140 $\pm$ 1	

IV. 1a - n) Silicium

De même que pour l'aluminium, nous avons pu étudier des spectres relatifs à des lames minces préparées par évaporation sous vide ou par polissage chimique. Le relevé densitométrique de la figure IX. 5 est relatif à un échantillon de Si aminci par attaque chimique. Dans le tableau suivant, nous comparons nos résultats avec les mesures d'absorption X publiées par Tombouljan et Bedo (81).

eV	Pertes d'énergie ce travail	Absorption X (81)
Seuil L_2	97,5 $\pm$ 1	101,4 eV
L_3		100,7 eV
A	99 $\pm$ 1	103
B	114 $\pm$ 1	114
C	126 $\pm$ 1	127
D	142 $\pm$ 2	
E	156 $\pm$ 2	160

Dans le cas d'un échantillon ayant subi une oxydation notable, un pic supplémentaire A apparaît aux environs de 107 eV.

IV. 1a - c) Solides rares

Au cours de notre étude des pertes d'énergie dans les gaz rares solidifiés, nous avons décelé au-delà d'un certain seuil une contribution due à l'excitation d'un niveau profond :

- niveau 4d (seuil M_{IV-V}) dans le xénon
- niveau 3d (seuil M_{IV-V}) dans le krypton

Ces spectres présentent un caractère particulier car le pic qui suit immédiatement le seuil d'absorption est relativement peu important, alors qu'un maximum large et intense est visible pour une énergie assez nettement supérieure au seuil. Sur la figure IX. 6 nous avons reporté une de nos courbes expérimentales relative au xénon. Il est intéressant de montrer les résultats obtenus par Haensel et Coll (34) qui ont comparé les spectres d'absorption X du solide et du gaz dans le même domaine d'énergie (voir figure X. 4). Nous avons mesuré pour le seuil M_{IV-V} la valeur de 65 eV et le maximum de perte se situe autour de 100 V.

Nous n'avons pas reproduit la courbe expérimentale relative au krypton : le seuil M_{IV-V} peut être fixé à 89 eV pendant que la structure qui le suit présente une succession de bosses très aplaties s'étendant très loin et dont les maxima peuvent être évalués à 100, 108, 125 et le plus important à 156 eV.

IV. 1b - Interprétation des résultats

Il n'est pas dans notre intention de présenter ici une interprétation complète des spectres de pertes d'énergie que nous avons obtenus, (de même que les profils d'absorption X ne sont pas encore très bien compris) mais simplement de montrer comment il doit être possible d'en déduire des informations sur les propriétés de l'atome et du solide.

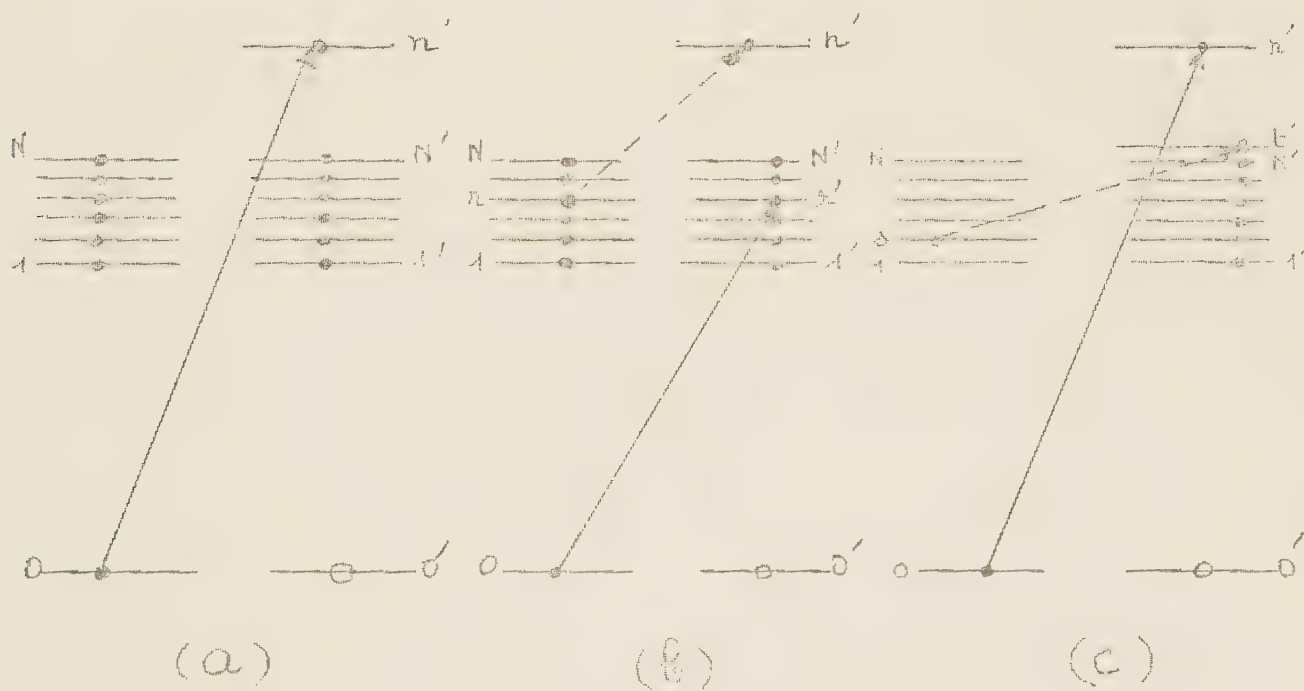
L'énergie perdue par l'électron incident n'est pas transmise complètement à un électron déterminé mais au solide dans son ensemble. Il nous faut donc traiter l'interaction de l'électron incident avec une assemblée d'électrons disposés dans des niveaux profonds ou dans une bande de valence : dans le cas qui nous intéresse on suppose qu'après diffusion il y a une et une seule lacune sur un niveau atomique profond. Si on utilise comme souvent en physique du solide un modèle à un électron, ceci revient à supposer que la variation d'énergie du système est égale à la variation d'énergie de l'électron excité et que, si un électron subit une variation de quantité de mouvement et d'énergie, tous les autres électrons sont

insensibles à cette modification. Or ceci est hautement improbable étant donné que l'hamiltonien du système subit un changement brutal, auquel les électrons de valence ne peuvent répondre adiabatiquement (la durée de vie d'une lacune dans un niveau K est de l'ordre de 10^{-16} seconde). Dans un commentaire récent, Friedel (82) décrit en particulier trois types de transitions mettant en jeu un niveau profond :

a) une transition directe de l'électron profond vers un état inoccupé au-dessus du niveau de Fermi

b) une transition de l'électron profond vers un état de la bande de valence accompagné de l'éjection d'un électron de valence vers un état supérieur : transition avec remplacement

c) une transition directe de l'électron profond vers un état inoccupé accompagnée d'une excitation d'un électron de valence : transition avec "shake-off".



Les processus du type b sont responsables d'une anomalie au voisinage du seuil d'absorption (par exemple un pic de quelques 1/10 eV pour les spectres L_{II-III} des métaux alcalins) que nous n'avons pas eu l'occasion d'observer. La contribution des processus du type c est sûrement importante au-delà du seuil d'absorption mais elle semble difficile à évaluer. Aussi dans ce qui suit, nous allons considérer seulement les excitations directes du type a.

La courbe expérimentale $I(\Delta E)$ est essentiellement le produit de deux fonctions $N(\Delta E)$, $T(\Delta E)$ où ΔE représente la quantité d'énergie perdue par l'électron incident. En fait $I(\Delta E)$ est plus complexe. Schématiquement on peut écrire que $I(\Delta E) = I(\Delta E)_{\text{observée}} = I(\Delta E)_{\text{vraie}} * I(\Delta E)_{\text{instrumentale}}$

$$\text{et } I(\Delta E)_{\text{vraie}} \propto [N(\Delta E) \cdot T(\Delta E)] \cdot \mathcal{L}_A$$

où $\mathcal{L}_A$ représente la distribution du niveau X plus ou moins profond, actif dans la transition. Elle a un caractère pratiquement lorentzien et s'étend sur une largeur de quelques dixièmes d'eV, inférieure déjà à la résolution de notre appareil. Nous négligerons par la suite ces corrections.

$N(\Delta E)$ est la densité d'états pour l'énergie $\Delta E - E_g$ au-delà du niveau de Fermi (E_g = énergie du seuil considéré). C'est une fonction caractéristique du solide, qu'il est très intéressant de déterminer expérimentalement et de comparer aux calculs de structure de bandes. Malheureusement ces calculs sont limités ordinairement à une zone de 10 à 15 volts autour de l'énergie de Fermi alors que les structures observables dans nos spectres s'étendent sur 50 volts et même davantage au-delà du seuil. C'est pour répondre à ce genre de préoccupations que Connolly (83) a effectué un calcul de bandes d'énergies pour l'aluminium jusqu'à 50 eV au-dessus du niveau de Fermi, ce qui nous aidera efficacement à interpréter les spectres L_{II-III} de l'aluminium que nous avons observés.

L'autre terme $T(\Delta E)$ représente la probabilité de transition entre l'état initial où le solide est dans son état fondamental 0 et l'état final n où un électron profond a été excité. Le principal problème est donc d'évaluer cette fonction. Il est bon de souligner dès à présent que cette fonction $T(\Delta E)$ dépend de la technique expérimentale. En effet quand on envoie des électrons sur le solide, le potentiel d'interaction est le potentiel coulombien entre l'électron incident et les électrons du solide et dans un premier temps, étant donné que nous nous intéressons aux transitions mettant en jeu un électron sur une couche interne, on peut considérer simplement la diffusion d'un électron par un atome isolé. On montre alors (voir page 10) que l'intensité de la transition est proportionnelle à

$$|c_{on}(\vec{q})|^2$$

où

$$\epsilon_{on}(\vec{q}) = \langle \psi_n | \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} | \psi_o \rangle$$

Par contre lors du bombardement d'un solide par des photons, le potentiel perturbateur est dû au champ électro-magnétique et il est bien connu que l'intensité de la transition est proportionnelle à

$$|M_{on}|^2$$

où

$$M_{on} = \langle \psi_n | \sum_i \nabla_i | \psi_o \rangle$$

On suppose seulement que la vitesse des électrons atomiques est faible devant c et la longueur d'onde de la radiation incidente grande devant les dimensions atomiques : c'est l'approximation dipolaire. Cet élément de matrice se réduit alors à l'élément de matrice du moment dipolaire de l'atome $M_{on} = \langle \psi_n | ex | \psi_o \rangle = ex_{on}$ où x est la position de l'électron atomique excité.

Par ailleurs, nous avons montré (page 12) que dans le cas d'une diffusion à très petit angle, on peut développer l'exponentielle $e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ en série et conserver le premier terme $i\vec{q} \cdot \vec{r}$ du développement. Dans ce cas :

$$|\epsilon_{on}(\vec{q})|^2 = q^2 |x_{on}|^2$$

et ceci a pour conséquence que dans la limite de diffusion à très petit angle $\theta < \theta_1 = (\frac{|\Delta E|}{E})^{1/2}$, les probabilités de transition sous l'influence d'un électron ou d'un photon incident sont égales.

En particulier, pour les angles normalement utilisés en microscopie électronique, les transitions possibles obéissent aux mêmes lois de sélection qu'en optique c'est-à-dire pour une transition dipolaire :

$$\Delta l = \pm 1$$

Dans les cas qui nous intéressent, l'électron initial est dans un état s (spectre K), ou dans un état p (spectre L_{2-3}). Il peut donc subir des transitions

$$\begin{array}{l} s \longrightarrow p \\ p \longrightarrow s \\ p \longrightarrow d \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{La seconde possibilité est alors nettement} \\ \text{plus importante que la première.} \end{array}$$

L'étude de la structure fine suivant un seuil K donne une information sur le caractère p de la structure de bandes au-delà du niveau de Fermi. De même après un seuil L_{2-3} , on observe le caractère $s + d$ (et principalement d) de la structure de bandes au-delà du niveau de Fermi. On aurait

tout intérêt à comparer les spectres K et L_{2-3} pour un même élément : c'est possible par absorption X (nous montrerons un exemple relatif à l'aluminium). Malheureusement dans le cas des pertes d'énergie électroniques, la différence des énergies mises en jeu est trop importante pour que nous puissions réaliser proprement une telle expérience.

Résumons les caractères essentiels qui peuvent se dégager des spectres que nous avons enregistrés :

a) l'excitation d'un niveau profond ne se traduit pas par un pic juste après le seuil, suivi d'une décroissance monotone, mais par une succession de maxima et minima à partir d'un certain seuil

b) si on choisit pour le seuil le point situé à mi-chemin entre le fond de la dépression et le premier maximum, les valeurs de l'énergie qui lui correspond, sont en bon accord avec les autres déterminations expérimentales qui permettent de mesurer l'écart entre le niveau profond et le niveau de Fermi

c) le principal maximum est situé à une distance relativement grande du seuil d'absorption, soit

Li	8,2 eV	}	pour des spectres K
Be	13,5 eV		
Mg	20 eV	}	pour des spectres L
Al	24 eV		
Si	28 eV		
Kr	65 eV		spectre M_{IV-V}
Xe	33 eV		spectre N_{IV-V}

d) en général plus ce maximum est situé loin du seuil, plus sa largeur est importante, de l'ordre de 3 eV pour le lithium, de 10 eV pour l'aluminium, de 30 eV pour le xénon, et de 60 eV pour le krypton.

e) la position du seuil dépend de la nature de la liaison chimique. Nous avons mesuré un déplacement vers les plus grandes valeurs de 3 eV entre le magnésium et le magnésium oxydé, et de 4 eV entre l'aluminium et l'aluminium oxydé.

f) par contre la valeur de l'énergie correspondant au maximum principal ne varie pas entre le métal et son oxyde.

On peut attribuer à ces maxima successifs quatre origines différentes:

- la nature atomique en ce sens qu'ils peuvent être liés à une symétrie particulière des fonctions d'onde au-delà du niveau de Fermi
- la structure cristalline qui se traduit par l'existence de bandes d'énergie permises et interdites, donc de variation de la densité d'états (c'est l'analogie des structures de Krönig bien connues des spécialistes des rayons X)
- l'excitation simultanée par l'électron incident, d'un électron profond et d'un plasmon
- la présence d'une couche d'oxyde importante sur les échantillons ultra-minces que nous avons préparés.

Nous allons montrer que, si tous ces phénomènes interviennent réellement, le caractère essentiel du spectre des pertes d'énergie peut être expliqué en termes de physique atomique.

En effet, à cause des règles de sélection imposées à la transition par la nature du potentiel perturbateur, on a montré qu'un électron K choisira parmi les états inoccupés qui lui sont offerts, un état à caractère p dominant. De même pour les électrons L_{2-3} qui choisiront un état à caractère d, et les électrons M_{4-5} ou N_{4-5} qui préféreront un état à caractère f. On détermine ainsi expérimentalement un aspect partiel de la courbe de densité d'états. Considérons par exemple le cas de l'aluminium: le calcul de Connolly (26) montre qu'il existe une sévère distorsion des bandes d'électrons libres dans une région entre 20 et 30 eV au-delà du niveau de Fermi causée par la formation d'une bande d excitée (les états d'électrons libres situés aux alentours de 30 eV sont attirés vers le bas dans cette bande d centrée vers 20 - 22 volts). Ceci est donc très consistant avec nos expériences : l'existence d'un pic important à 24 eV au-delà du niveau de Fermi, et avec les expériences d'absorption X (ce même pic est visible dans les spectres d'absorption L mais pas dans les spectres d'absorption K). Il semble donc que l'on puisse attribuer les maxima équivalents dans les spectres L_{2-3} du magnésium et du silicium à l'existence d'une bande à caractère d nettement marqué à une énergie de 20 eV et 28 eV respectivement au-delà du niveau de Fermi. De même, les maxima à 61,6 eV pour le lithium et 125 eV pour le béryllium semblent liés à un caractère p de la bande de valence.

Pour interpréter ces maxima successifs, Hayasi (84) fait intervenir la notion d'états quasi-stationnaires. Ceux-ci ont pour origine le fait que l'électron éjecté de son niveau profond se déplace dans un potentiel triplement périodique contenant un trou. Un calcul simple à une dimension prévoit l'apparition d'une suite d'états discrets (les états quasi-stationnaires) situés dans chaque bande d'énergie interdite du cristal parfait. Aussi, Hayasi suggère que le spectre d'absorption contient deux termes : une courbe d'absorption continue due aux transitions vers les états d'énergie permise dans le cristal parfait et des maxima d'absorption liés à des transitions vers les états quasi-stationnaires. Le potentiel responsable de ces états quasi-stationnaires est d'une nature complexe : il est d'une part coulombien et localisé sur un ion bien déterminé, aussi les fonctions d'onde correspondantes auront-elles les mêmes caractères de symétrie que les fonctions d'onde atomiques. Il est d'autre part lié au potentiel périodique du cristal, aussi peut-on représenter ces ondes quasi-stationnaires comme dues à des réflexions de Bragg sur certaines familles de plans privilégiés autour de l'ion. Avec cette théorie Hayasi a pu expliquer assez bien les spectres K du lithium, du béryllium et de l'aluminium. Par contre elle s'applique beaucoup moins bien au spectre L_{2-3} de l'aluminium et de nos jours semble un peu abandonnée.

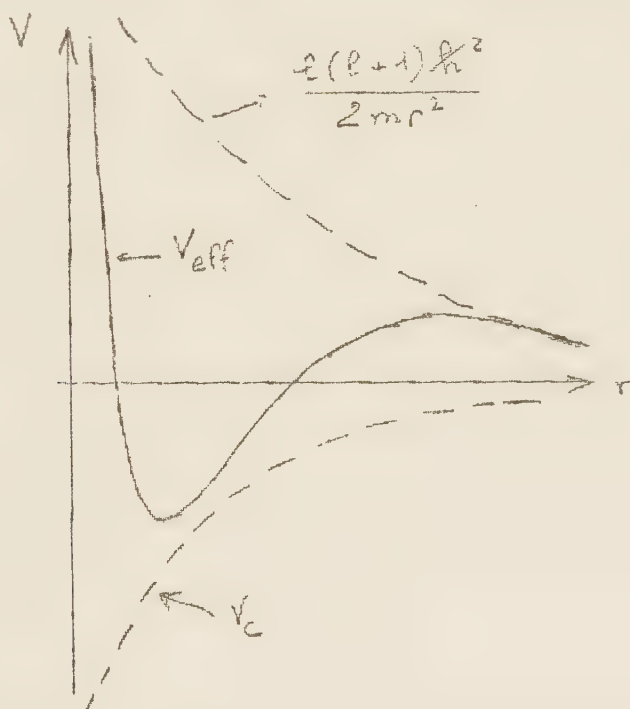
Revenons au spectre de pertes d'énergie du xénon solide qui coïncide remarquablement bien avec la section efficace de photo-ionisation du xénon publiée par Ederer (85). Cette similitude entre les courbes obtenues avec le gaz et le solide vérifiée aussi par Haensel (34) montre donc que dans sa théorie, Hayasi surestime l'importance du champ cristallin et que l'explication doit plutôt résider dans l'atome. Un autre phénomène qui nous confirme dans cette opinion, c'est celui déjà souligné que la position du maximum principal dans le spectre d'absorption ne dépend pas de la liaison chimique, donc de la position exacte du niveau de Fermi.

Un certain nombre d'études théoriques (Cooper (86), Manson et Cooper (87), Fano et Cooper (88), Combet-Farnoux (89)) ont été publiées afin d'expliquer les anomalies observées dans les sections efficaces de photo-ionisation. Suivant le modèle hydrogénoïde, la section efficace d'absorption par des atomes libres subit une discontinuité quand l'énergie du photon est égale à l'énergie de seuil pour l'ionisation d'une couche interne et décroît de façon monotone après ce seuil. Ce modèle est valable dans le domaine des rayons X normaux ($\Delta E > 1 \text{ keV}$) mais cesse de s'appliquer pour les rayons X mous ($\Delta E < 1 \text{ keV}$).

Une raison à cela est que le champ électrique moyen dû aux charges nucléaires et électroniques diffère de la loi de Coulomb dans la région de l'atome d'où s'échappent les électrons responsables de l'absorption. Dans cette région la force attractive coulombienne est équilibrée par la répulsion centrifuge :

$$V_{\text{effectif}} = V_c(r) + \frac{\ell(\ell+1) \hbar^2}{2mr^2}$$

Cooper a utilisé un modèle de potentiel central à partir des valeurs calculées par une méthode de champ self-consistent par Herman et Skillman (90). Ce choix du modèle destiné à représenter le potentiel électrique attractif est très critique, car la force résultante peut être attractive ou répulsive suivant le nombre atomique Z et le nombre quantique azimuthal ℓ .



La barrière répulsive centrifuge qui est forte spécialement pour les grands nombres quantiques ℓ a un rôle important sur l'absorption. Elle réduit le recouvrement des fonctions d'onde initiale et finale au voisinage du seuil ; ainsi dans le cas de l'excitation des électrons $4d$ du xénon, la contribution principale à l'absorption au voisinage du seuil provient des transitions $d \rightarrow p$ car la fonction f est exclue de la région de densité de charge maximale de la sous-couche $4d^{10}$ par la force centrifuge. Quand l'énergie augmente, la fonction f peut pénétrer la barrière centrifuge de sorte que la section efficace partielle pour les transitions $d \rightarrow f$ augmente rapidement et devient la contribution principale.

Il semble donc bien, ainsi qu'il l'a été souligné au Colloque International du C.N.R.S. sur les processus électroniques simples et multiples du domaine X et UV (91) (voir en particulier Zimkina, Combet-Farnoux et Kunz), que dans le cas des solides, les perturbations dues au champ cristallin sont faibles devant la barrière centrifuge atomique et qu'il faut chercher dans un modèle atomique l'explication de la structure générale de nos spectres d'énergie, tant que nous nous intéressons à l'excitation de couches moyennement profondes. Il faut souligner cependant qu'une telle interprétation n'est pas complètement satisfaisante et que des travaux théoriques sur cette question sont nécessaires.

Discutons maintenant rapidement quelques autres aspects des spectres que nous avons observés. Comparons par exemple les courbes relatives au lithium et au carbone : dans le cas du lithium, la courbe croît modérément après le seuil pour atteindre son maximum quelques 8 volts plus loin. Pour le carbone par contre, la discontinuité de pente est beaucoup plus marquée et la contribution moyenne à l'absorption est concentrée dans un domaine d'énergie relativement étroit au-delà du seuil. Ceci se comprend aisément car le lithium possède 1 électron s dans sa bande de valence, donc le niveau de Fermi se situe dans une région où les fonctions d'onde ont un caractère s nettement marqué. Dans le cas du carbone graphite, les fonctions d'onde s et p s'hybrident pour donner naissance à une bande de valence pleine séparée d'une bande de conductivité vide par une bande interdite dont la largeur est nulle en certains points de la zone de Brillouin : il en résulte que dès le niveau de Fermi les fonctions d'onde des états inoccupés ont un caractère p net et il en découle une absorption K importante dès le seuil.

On doit vraisemblablement attribuer les deux pics très marqués séparés par 7 eV et présents aussi bien dans le spectre du carbone amorphe que dans celui du carbone graphite au remplissage des deux sous-bandes de la bande de conduction : la première est une bande π correspondant aux orbitales $2p_z$ perpendiculaires au plan de base du carbone graphite et capable de recevoir un électron par atome, la seconde est une bande σ mettant en jeu trois électrons par atome qui à partir de l'hybridation des orbitales $2s$, $2p_x$ et $2p_y$, assurent la liaison d'un atome de carbone avec ses trois voisins dans le plan de base. Le rapport des intensités associées à chacun de ces deux pics et la comparaison avec les spectres d'émission K du carbone graphite (92) semblent confirmer cette interprétation.

Il semble possible aussi d'interpréter certains maxima secondaires par l'excitation successive d'un électron profond et d'un plasmon. Etant donnée la différence d'énergie entre l'électron incident et l'électron éjecté de son niveau profond après la collision, il est tout à fait naturel de négliger toute interaction ultérieure entre les deux particules et de considérer comme indépendantes les différentes excitations (profondes ou périphériques) que peut créer un électron incident.

Ces excitations multiples se traduisent de plusieurs façons. En comparant les spectres réalisés sur des échantillons de carbone amorphe d'épaisseur variable, on voit apparaître nettement après le pic à 294 eV, un pic plus diffus situé 20 à 25 eV plus loin, puis un second au fur et à mesure que l'on augmente l'épaisseur (voir figures XII. 1 et XII. 2). D'autre part certains pics apparaissent dans nos spectres alors qu'ils ne sont pas visibles dans les spectres d'absorption X : par exemple les pics à 111 eV et 125 eV dans l'aluminium qui sont situés respectivement à 15 eV et 29 eV au-delà du maximum principal dû à la transition du type $2p \rightarrow nd$, alors que l'énergie du plasmon est de 14,7 eV. Il en est de même pour le silicium, le pic à 142 eV, absent dans les spectres d'absorption X, doit vraisemblablement être attribué dans la limite des erreurs expérimentales à l'excitation double d'un plasmon et d'un électron 2p.

L'influence de l'oxydation est, elle-aussi, loin d'être négligeable et nous avons déjà souligné dans quelle mesure celle-ci pouvait modifier les profils de pertes d'énergie au-delà d'un seuil d'absorption. Cet effet est d'autant plus important que les échantillons que nous observons sont très minces.

IV. 1c - Distribution angulaire des électrons ayant excité un niveau profond

La distribution angulaire des électrons diffusés inélastiquement par un solide est un paramètre important à connaître, dans la mesure où ces électrons peuvent intervenir dans la formation de l'image. Kunz (93) a mesuré la distribution angulaire des électrons ayant excité un plasmon. Il était souhaitable d'effectuer des mesures analogues pour les électrons ayant excité un électron d'un niveau profond : tout d'abord pour vérifier dans quelle mesure un modèle simple de diffusion par un atome isolé peut rendre compte de la section efficace différentielle de diffusion, et aussi d'un point de vue éminemment pratique. Comme l'ont souligné Wittry, Ferrier et Cosslett (68), si la distribution angulaire de ces électrons ayant subi

une perte caractéristique est large, il serait difficile d'utiliser ce phénomène à des fins d'analyse chimique locale car de grandes ouvertures angulaires seraient nécessaires et la résolution spatiale serait limitée par les aberrations sphériques.

Nous avons entrepris l'étude de la distribution angulaire des électrons ayant excité un niveau K dans le carbone amorphe et le carbone graphite, et un niveau L dans le silicium monocristallin.

Malheureusement nos résultats sont incomplets dans la mesure où ne disposant pas de système de mesure directe d'intensité électronique, il ne nous a été possible que de comparer la distribution angulaire des électrons "caractéristiques" et celle des électrons contribuant au fond continu. Le problème est donc de savoir quelle est l'origine de ce fond continu : nous discuterons ce point plus loin.

Nos résultats expérimentaux sont représentés dans la planche XI. Ces courbes montrent la variation du rapport $\frac{I}{I_0}$ en fonction de l'angle de diffusion θ : rappelons que pour tracer ces courbes, nous déplaçons le diaphragme de contraste dans le plan focal image de l'objectif et enregistrons le spectre correspondant. La valeur de l'écart angulaire est déterminée par comparaison avec les diagrammes de diffraction. La longueur de chambre de notre microscope a été déterminée au préalable avec soin par l'étude de diagrammes de diffraction d'aluminium. La précision de nos mesures est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-3}$ radian.

Dans le cas d'un échantillon de carbone amorphe d'épaisseur $200 \text{ \AA}$, (fig. XI. 1), nous avons tracé les courbes relatives aux deux maxima bien visibles situés à 287 et 294 eV : la probabilité d'exciter un plasmon supplémentaire est très réduite pour des épaisseurs aussi faibles. Les courbes 1 et 2 ne coïncident pas complètement mais peuvent très bien s'adapter à une courbe théorique

$$f(\theta) = \frac{C}{\theta^2 + \theta_E^2}$$

en prenant respectivement pour θ_E les valeurs : $5,5 \cdot 10^{-3}$
 $6,5 \cdot 10^{-3}$

Etant donnée la précision relativement peu importante de nos mesures, nous estimons que ces deux courbes sont confondues et adoptons pour θ_E une valeur moyenne $6 \cdot 10^{-3}$ radian. La courbe théorique correspondante est reportée sur la même figure.

Dans le cas du graphite (fig.XI 2,3), nous avons tracé de la même façon les courbes relatives aux maximums 1, 2 et 3 du profil de pertes expérimental. Si comme pour le carbone amorphe, les courbes 1 et 2 peuvent coïncider et s'adapter à une courbe théorique $f(\theta) = \frac{C}{\theta^2 + \theta_E^2}$ avec $\theta_E \sim 5.10^{-3}$ radian, la courbe 3 est visiblement plus étalée et ceci permet de penser que l'origine de ce maximum, est liée à un processus d'excitation double d'un électron K et d'un plasmon.

Le silicium nous a permis de vérifier qu'aux erreurs expérimentales près, la probabilité d'excitation d'un électron 2p était la même dans les différents spots de diffraction. Ceci laisse donc à penser que les diffusions élastique et inélastique peuvent être considérées comme des échanges de quantité de mouvement entre l'électron incident et le solide, statistiquement indépendants. La figure XI. 4 représente la distribution angulaire des électrons "caractéristiques" dans le plan (111) du réseau réciproque.

En résumé, la distribution angulaire d'électrons incidents de 75 keV ayant excité un niveau profond, est concentrée dans un angle relativement petit, toujours beaucoup plus faible que pour le fond continu (admettons comme ordre de grandeur un angle $\theta_{\max} \sim 10^{-2}$ radian).

Pour interpréter ce résultat, revenons au traitement de Bethe de la diffusion par un atome isolé, que nous avons développé dans la première partie.

Nous avons montré que

$$d\sigma_{\text{on}}(\vec{q}) \propto \frac{e^4}{q^4} |\epsilon_{\text{on}}(q)|^2 \quad (\text{voir page 10})$$

où $d\sigma_{\text{on}}(\vec{q})$ représente la section efficace différentielle de diffusion avec le transfert de quantité de mouvement $\hbar\vec{q}$ et l'excitation de l'atome de son état fondamental 0 à l'état excité n

$$\epsilon_{\text{on}}(\vec{q}) = \int \psi_n^* (N - \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}) \psi_0 d\tau_1 \dots d\tau_N$$

Si on considère les électrons du solide comme absolument libres (c'est-à-dire sans interaction les uns des autres et indépendants du réseau), la section efficace différentielle suit la loi de dispersion bien connue de Rutherford en $1/q^4$. Dans ce cas en effet chaque électron est capable d'absorber une quantité d'énergie de recul infiniment petite. Mais les électrons profonds de l'échantillon doivent absorber dans une collision une quantité

finie d'énergie pour subir une transition : donc la loi de Rutherford pour les particules libres est multipliée par la probabilité d'exciter l'état n avec variation de la quantité de mouvement $\hbar q$. C'est ce dernier facteur qui est contenu dans la fonction $\epsilon_{on}(\vec{q})$. On a vu que dans la limite des petits angles, $\epsilon_{on}(\vec{q})$ est proportionnel à q . Au total, la section efficace varie donc en $\frac{1}{4} \times q^2$. C'est donc un comportement nettement différent de celui des électrons libres. L'application de ce résultat au cas des plasmons a été faite par Ferrell (11), et Fano (94) a montré qu'un tel raisonnement pouvait s'appliquer à tous les types d'excitations longitudinales.

Nous avons vu (page 35) que ce transfert de quantité de mouvement est relié à l'angle de diffusion θ par

$$q^2 = k^2(\theta^2 + \theta_E^2) \quad \text{où} \quad \theta_E = \frac{\Delta E}{2E}$$

La section efficace différentielle s'exprime donc simplement par

$$d\sigma_{on}(\theta) = \frac{C}{\theta^2 + \theta_E^2}$$

et nous avons vérifié que nos courbes expérimentales s'accordent très bien avec un tel modèle.

Dans le cas du carbone,

$$\theta_E = \frac{\Delta E}{2E} = \frac{300}{150.000} = 2.10^{-3} \text{ radian}$$

alors que nous trouvons expérimentalement $\theta_E \sim 5.10^{-3}$ radian.

Ce désaccord ne doit guère nous surprendre ^{dans,} car nos mesures, nous avons supposé implicitement que l'intensité du fond continu ne variait pas avec l'angle de diffusion dans le domaine angulaire exploré. Sans faire d'hypothèses précises sur l'origine du fond continu pour une énergie aussi importante que celle nécessaire pour exciter un électron K, on peut supposer que l'intensité de ce fond continu décroît lentement avec l'angle de diffusion et qu'une valeur mesurée de θ_E corrigée par cet effet coïnciderait relativement bien avec la valeur théorique.

Ceci n'est qu'un résultat préliminaire. Pour obtenir une courbe plus soignée, il faudrait améliorer la résolution angulaire de notre système et surtout tenir compte des effets de contamination du spécimen

(ceux-ci réduisent le rapport signal-fond continu car le fond continu est plus important). En fait dans le cas d'un objet de carbone amorphe cette dernière objection est moins critique car contaminant et contaminé ont des natures chimiques voisines.

IV. 1d - Libre parcours moyen pour l'excitation d'un électron profond- Influence de l'épaisseur - Nature du fond continu

Nous venons de vérifier expérimentalement le comportement analogue de la section efficace différentielle pour une transition individuelle optiquement permise dans un atome isolé et pour l'excitation d'un plasmon. Ceci se comprend très bien à partir des formules que nous avons établies dans le premier chapitre.

Dans le premier cas :

$$d\sigma_{on}(\vec{q}) = \frac{2\pi e^4}{E} \frac{f_{on}(q)}{\hbar\omega_{on}} \frac{d q}{q} \quad (\text{formule 17, page 13})$$

Dans le second cas :

$$d\sigma_p(\vec{q}) = \frac{2\pi e^4}{E} \frac{f_p(q)}{\hbar\omega_p} \frac{d q}{q} \quad (\text{formule 54, page 36})$$

Les forces d'oscillateur obéissent à la règle de sommation :

$$f_n(q) + \sum_n f_{on}(q) = 1$$

$f_n(q)$ représente donc la fraction des électrons participant à l'excitation d'un plasmon. Le plasmon est une excitation bien déterminée seulement dans le cas où le transfert de quantité de mouvement q est inférieur à une valeur critique q_c .

Les sections efficaces différentielles totales pour ces deux processus d'excitation se calculent par intégration entre q_{min} et q_{max} . Dans le cas de l'excitation individuelle, nous avons trouvé

$$\sigma_{on} \sim \frac{2\pi e^4}{E} \frac{1}{\hbar\omega_{on}} \cdot f_{on}(0) \text{ Log } \left[2 \left(\frac{E}{\Delta E_{on}} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{formule 18, page 15})$$

et pour l'excitation d'un plasmon

$$\sigma_p \sim \frac{2\pi e^4}{E} \frac{1}{\hbar\omega_p} f_p(0) \text{ Log } \left(\frac{\hbar q_c v}{\Delta E_p} \right) \quad (\text{formule 55, page 36})$$

A une section efficace totale on peut associer la notion de libre parcours moyen : -) $\Lambda_p = \frac{1}{n\sigma_p}$ où n est la densité d'électrons libres contribuant aux oscillations collectives

-) $\Lambda_{on} = \frac{1}{n\sigma_{on}}$ où n est la densité d'atomes.

Nous allons montrer qu'il est simple d'évaluer expérimentalement le paramètre Λ_{on} par comparaison avec Λ_p et nous allons rapprocher ces valeurs de celles que l'on peut calculer simplement à partir des formules rappelées ci-dessus : le cas étudié est celui du carbone amorphe. (Λ_K est le libre parcours moyen pour l'excitation des électrons K, Λ_p pour l'excitation d'un plasmon).

Il est bien connu que la probabilité pour l'électron incident de subir n collisions inélastiques, correspondant toutes au même libre parcours moyen, peut s'écrire :

$$P_n\left(\frac{D}{\Lambda}\right) = \frac{1}{n!} \left(\frac{D}{\Lambda}\right)^n e^{-D/\Lambda}$$

où D est l'épaisseur de l'échantillon (cette expression traduit tout simplement une distribution de Poisson).

On en déduit en particulier que :

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{D}{\Lambda}$$

et cette formule a été abondamment utilisée pour la détermination du libre parcours moyen d'excitation d'un plasmon quand on connaît l'épaisseur.

Dans le cas du carbone amorphe, Burge et Misell (95) ont mesuré un $\Lambda_p = 700 \text{ \AA}$ pour des électrons incidents de 75 keV, alors que la théorie laisse prévoir une valeur de 750 $\text{\AA}$. Nous admettrons donc par la suite $\Lambda_p = 700 \text{ \AA}$.

Si on compare maintenant pour la même épaisseur deux processus différents de libre parcours moyen Λ_a et Λ_b , on trouve :

$$\frac{P_{1a}}{P_{1b}} = \frac{\Lambda_b}{\Lambda_a} e^{-(D/\Lambda_a - D/\Lambda_b)} \quad (57)$$

Nous allons donc comparer les aires respectives des pics correspondant à l'excitation d'un plasmon et à l'excitation d'un électron K et en déduire une valeur de Λ_K . Mais un certain nombre de précautions doivent

être prises afin de réduire autant que possible l'erreur sur notre détermination expérimentale.

a) La première démarche à effectuer est de déterminer avec soin la courbe de noircissement de la plaque photographique en fonction de l'intensité électronique reçue. Pour des plaques Ilford de type Rapid Process Experimental et des électrons de 75 keV, on constate que la linéarité est réservée à un très faible domaine de densités optiques ($0 < D < 0,8$) et qu'ensuite la saturation est très importante.

b) Dans la formule (57) utilisée ci-dessus il faut connaître l'épaisseur de l'échantillon. Mais pour plusieurs raisons on a tout intérêt à utiliser un échantillon aussi mince que possible. En effet dans ce cas, la probabilité d'excitation double (plasmon + électron K) est négligeable, aussi l'aire de la bosse caractéristique des électrons K, au-dessus du fond continu peut être attribuée à l'excitation simple d'un électron K. On réduit par la même occasion l'incertitude sur la détermination de la probabilité d'excitation d'un plasmon liée au fond continu. Dans l'expression 57, le terme en e^{-D/Λ_K} est négligeable car Λ_K est sûrement très grand et celui en e^{-D/Λ_p} ne diffère de l'unité que de 15% pour une épaisseur de 120 Å.

c) Enfin, nous ne recueillons dans le diaphragme de l'objectif qu'une certaine fraction des électrons diffusés. Dans quelle mesure le fait d'introduire une limite supérieure arbitraire sur l'angle de diffusion peut-elle influencer les résultats ? A cet effet, il est bon de connaître des ordres de grandeur : pour les excitations individuelles

$$(\theta_{\max})_K = \frac{q_{\max}}{k_0}$$

pour les plasmons

$$(\theta_c) = \frac{q_c}{k_0}$$

Pour des électrons de 75 keV, θ_c et $(\theta_{\max})_K = \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^{1/2}$ sont tous les deux de l'ordre de quelques 10^{-2} radians. La courbe de distribution angulaire des électrons diffusés est la même ; aussi, en utilisant un diaphragme relativement grand de 50 μ situé dans le plan focal d'un objectif de distance focale 3 mm (ce qui correspond à une demi-ouverture au sommet de $3 \cdot 10^{-3}$ radian), nous pouvons supposer que nous interceptons la majeure partie des électrons ayant excité un plasmon ou un électron K. Les erreurs introduites peuvent atteindre 20 à 30%, aussi nous nous contenterons d'affirmer que nos valeurs expérimentales constituent un ordre de grandeur raisonnable.

En tenant compte de toutes ces considérations, nous avons mesuré $\Lambda_K = 5\mu$ à $\pm 1\mu$ (résultats portant sur quatre déterminations).

Pour comparer avec une valeur théorique, nous avons calculé Λ_K à partir de la formule 19, page 16 :

$$\sigma_K = \frac{\pi e^4}{E} \frac{a_K}{E_K} \cdot \text{Log} \frac{4E}{E_K}$$

où a_K est un facteur de l'ordre de l'unité

E_K = énergie moyenne pour l'excitation d'un électron K prise égale à 300 eV

et $\Lambda_K = \frac{1}{n\sigma_K}$ où $n = 2 \times$ nombre d'atomes par unité de volume (car 2 électrons K par atome peuvent transiter)

Dans ce modèle simple, on calcule $\Lambda_K = 4\mu$ et l'accord semble relativement bon avec nos résultats expérimentaux.

A partir de la valeur $\Lambda_K = 5\mu$, on calcule simplement la fonction d'ionisation, ou la probabilité d'exciter un électron K :

$$P_K(D) = \left(\frac{D}{\Lambda_K}\right) e^{-D/\Lambda_K}$$

et sur la figure XII. 4, nous avons tracé cette courbe en fonction de l'épaisseur. Etant donnée la grande valeur de Λ_K par rapport aux épaisseurs couramment observées, cette courbe est pratiquement linéaire.

Nous avons souligné dès le début l'importance très grande du choix de l'épaisseur de l'échantillon : en effet quand celle-ci augmente, la contribution des pertes caractéristiques est rapidement masquée par le fond continu. Nous avons voulu étudier ce phénomène expérimentalement pour une série de couches de carbone évaporé d'épaisseurs croissantes : le résultat essentiel que l'on peut tirer de l'examen de la figure XII. 3 est une décroissance brutale pour une valeur de $e = 700 \text{ \AA}$ correspondant justement à la valeur Λ_p du libre parcours moyen pour l'excitation d'un plasmon. Il était donc tentant d'attribuer la contribution majeure du fond continu à l'excitation d'un grand nombre de plasmons consécutifs (10 dans le cas qui nous intéresse). Mais nous allons voir que cette interprétation n'est pas très satisfaisante.

En effet pour ce continuum il semble vraisemblable de faire appel aux deux origines suivantes :

- la convolution simple d'un certain nombre de plasmons successifs
- un processus d'excitation individuelle des électrons de la bande de conduction qui se manifesterait particulièrement aux grands angles de diffusion.

On peut chiffrer simplement à partir de la loi de Poisson la probabilité d'exciter dix plasmons successifs dans une couche de carbone d'épaisseur D : la courbe correspondante est représentée en pointillé sur la figure XII. 4 . On en conclut immédiatement que dans notre domaine d'épaisseurs, une telle explication n'est pas valable. Par contre, l'hypothèse d'une participation importante des excitations individuelles du gaz d'électrons presque libres, au continuum, semble pouvoir être soutenue pour la remarque suivante due à Wittry, Ferrier et Cosslett (68). Dans la distribution angulaire des électrons du fond continu, ils ont observé un faible maximum pour une valeur qui coïncide très bien avec $\theta = 2 \left(\frac{\Delta E}{E_0} \right)^{1/2}$. Cette expression provient simplement des lois de conservation de l'énergie et du moment quand l'électron incident est diffusé par un électron initialement libre.

Dans le cas du seuil L_{2-3} de l'aluminium, la situation est nettement différente. La probabilité d'exciter un cinquième plasmon n'est pas négligeable pour une épaisseur de 1000 à 2000 Å et sur la figure XVII. C, on constate très nettement la superposition des raies de plasmons sur le spectre caractéristique L_{2-3} .

Par ailleurs Glick et Ferrell(96) ont étudié d'un point de vue théorique le spectre des excitations individuelles dans un gaz d'électrons. Il est évident qu'on peut obtenir le maximum d'information sur ce spectre en l'observant dans un angle de diffusion important (juste au-delà de θ_c). Et alors Glick et Ferrell ont prévu un maximum dans le domaine 20 - 30 eV. Expérimentalement nous avons relevé le spectre des pertes de plasmons successifs dans un échantillon d'aluminium d'épaisseur voisine de 1000 Å, pour des angles de diffusion croissant de 0 à 8.10^{-3} rad. (voir plaque XIII). Le maximum du fond continu semble se déplacer continûment vers les grandes énergies à mesure que l'on choisit des angles de diffusion importants. Si bien que même pour des épaisseurs relativement faibles, il semble bien que les processus multiples soient responsables du fond continu.

Une compréhension plus complète des divers mécanismes intervenant dans ce fond continu est donc hautement souhaitable. Elle permettrait en particulier de définir la correction à apporter pour obtenir une information réellement quantitative des spectres caractéristiques.

IV. 2 - Images formées avec des électrons ayant excité un niveau profond

Un microscope électronique équipé d'un système de filtrage d'énergie permet, en utilisant de façon appropriée le diaphragme de contraste et les lames de sélection, de réserver pour la formation de l'image les électrons ayant créé une excitation déterminée dans le solide.

La théorie dynamique du contraste repose sur l'hypothèse que toutes les diffusions de l'électron incident dans le cristal sont élastiques. Le rôle de la diffusion inélastique est introduit de façon purement phénoménologique : il entraîne certains effets d'absorption normale, ou anormale s'ils sont sensibles à l'orientation cristalline. En fait, dans le cas de la microscopie électronique, on ne peut pas parler vraiment d'absorption des électrons incidents par le solide. Ces derniers sont seulement interceptés par le diaphragme de contraste et ne peuvent plus intervenir dans la formation de l'image : "absorption" signifie alors "diffusion à grand angle". Un angle caractéristique de coupure est $\theta_c \approx 5 \cdot 10^{-3}$ radian.

Or, on a vérifié expérimentalement qu'un grand nombre de processus d'excitation n'entraînent pour les électrons incidents que des déviations inférieures à cet angle. Le problème qui se pose alors est d'étudier la contribution positive de ces électrons à l'image.

Aussi, pour chaque type de perte d'énergie, on doit se demander :

- si ce processus entraîne une diffusion à grand angle et contribue par là-même à l'absorption
- dans quelle mesure les électrons qui traversent encore le diaphragme de contraste, modifient le contraste de l'image.

Pour répondre à ces questions Yoshioka (2) et Howie (3) notamment ont développé une théorie dynamique englobant les effets élastiques et inélastiques. Howie a montré en particulier que les électrons diffusés inélastiquement à petit angle par une interaction à longue distance, telle que celle qui est responsable de l'excitation de plasmons, ne participent pas à l'absorption anormale et ne modifient pas le contraste de diffraction. Une excellente confirmation expérimentale réside dans les travaux de Castaing

El Hili et Henry (97) qui prouvent que les électrons diffusés par plasmons participent aux contrastes de diffraction de la même façon que ceux qui ont été diffusés élastiquement.

De même, l'influence de la diffusion thermique a été étudiée tant du point de vue théorique (98) qu'expérimental (99).

Aussi était-il intéressant d'entreprendre une étude similaire relative à l'excitation des électrons profonds. Par ailleurs, comme nous l'avons déjà souligné, il est tentant d'utiliser ce phénomène à des fins d'analyse chimique locale, étant donné que les niveaux excités sont caractéristiques d'un élément déterminé.

Dans ce qui suit nous présenterons d'abord nos résultats expérimentaux, discuterons ensuite d'un point de vue théorique le rôle de ces excitations dans l'absorption et la conservation du contraste. Enfin nous envisagerons les possibilités et les limites d'un tel procédé à des fins de microanalyse.

IV. 2a - Résultats expérimentaux

Nous allons présenter trois séries d'images filtrées utilisant des électrons ayant subi une perte d'énergie due à l'excitation d'un niveau atomique profond. Le principe du fonctionnement de notre microscope en filtre passe-bande de vitesses a été décrit précédemment. Rappelons simplement que le système dispersif est réglé de façon à amener le cross-over de sortie au niveau des lames de sélection, et l'image de sortie au niveau du plan achromatique. La lentille intermédiaire de sortie est excitée de façon à projeter l'image achromatique sur l'écran d'observation. Une bande d'énergie est alors choisie au moyen des lames de sélection. On fait ensuite défiler les énergies en polarisant progressivement le canon par rapport au miroir, tout en conservant les lames de sélection fixes. C'est ainsi qu'on peut réaliser une série d'images de la même plage d'un échantillon, correspondant à des pertes d'énergie variables.

IV. 2a - α) Graphite (voir planche XIV)

La lame mince de graphite observée dans cette série de clichés a été préparée par clivage et la plage choisie est suffisamment mince pour que le spectre caractéristique de l'excitation des électrons K soit nettement visible (voir le cliché F). Rappelons que le spectre de pertes d'énergie

relatif au graphite est constitué par un maximum très net au voisinage de 26 eV dû à l'excitation d'un plasmon (on peut voir des maximums secondaires quand l'échantillon est relativement épais) suivi d'un fond continu qui décroît régulièrement jusqu'à un certain seuil situé à 285 eV où apparaît très nettement le doublet caractéristique de l'excitation des électrons K.

Les conditions d'enregistrement des clichés de la planche XIV sont les suivantes:

- A. Image formée avec des électrons ayant eu avec le réseau une interaction purement élastique ("image élastique").
- B. Image formée avec des électrons ayant excité un plasmon.
- C. Image formée avec des électrons ayant perdu de l'énergie par excitation individuelle non caractéristique. La bande d'énergie utilisée, d'une largeur de 10 eV environ, est située juste avant le seuil d'absorption K.
- D. Image formée principalement avec des électrons ayant subi une perte d'énergie caractéristique du niveau K (au voisinage du seuil d'absorption).
- E. Image formée avec des électrons ayant perdu une énergie correspondant à la fin de la "bande K".

Cette série de micrographies montre que :

1) On peut distinguer nettement les électrons appartenant au fond continu du spectre, de ceux qui ont excité une couche interne bien déterminée. En effet, il y a renversement d'intensité entre le cliché C où apparaissent en clair les zones épaisses (1) et les clichés D et E où ces mêmes zones s'éteignent alors que les endroits plus minces (2) apparaissent en clair. Ce fait concorde très bien avec les conclusions du paragraphe précédent et tend à accréditer la thèse suivant laquelle l'origine du fond continu serait à relier à un phénomène d'excitations multiples, donc plus probable dans les régions épaisses. Par contre, la contribution des électrons ayant excité un niveau profond n'est décelable que pour des épaisseurs réduites (inférieures à Λ_p).

2) Le système de franges de moirés dû vraisemblablement à la superposition de deux cristaux légèrement désorientés, est visible dans tous les clichés et présente, à la résolution de l'appareil près, le même contraste dans l'image élastique et dans les images inélastiques.

Signalons que pour ces clichés, nous utilisons uniquement des électrons ayant subi une diffusion dans un angle inférieur à $3 \cdot 10^{-3}$ radian.

IV. 2a - β) Alliage silicium-cuivre (Planche XV)

Un film mince de silicium amorphe (d'une épaisseur de l'ordre de 300 angströms) a été déposé sur une grille de cuivre. Au cours d'un recuit in situ à 500° , le cuivre des barreaux de la grille a diffusé dans le silicium : pendant l'expérience, on voit nettement le front commun de diffusion et de recristallisation se former sur le bord de la grille. Le recuit a été arrêté de telle manière qu'il y ait juxtaposition de silicium pur (partie 1 du cliché) et d'un alliage silicium-cuivre (partie 2 du cliché) auxquels correspondent les deux spectres joints. Sur le premier (E), le seuil L du silicium à 99 eV est nettement visible. Sur le second (F), il est moins visible parce que masqué par l'excitation d'électrons M du cuivre à partir de 76 eV.

Dans l'image A obtenue avec des électrons "élastiques", l'intensité enregistrée sur les plaques photographiques à l'aide d'un microdensitomètre conduit pour les régions 1 et 2 à un rapport d'intensité $I_2/I_1 \approx 0,5$ en dehors des endroits où des contrastes de diffraction importants sont visibles.

Les électrons utilisés pour le cliché B ont subi une perte de plasmon de 17 eV dans le silicium (le rapport I_2/I_1 est de l'ordre de 0,4).

Dans l'image C, due aux électrons ayant subi une perte caractéristique du cuivre, la zone recristallisée apparaît nettement plus claire ($I_2/I_1 \approx 2,6$).

La bande d'énergie utilisée pour la formation de l'image D est située au-delà du seuil L du silicium. Dans ce domaine d'énergie, il y a superposition d'électrons du fond continu et d'électrons caractéristiques provenant, d'une part du spectre du cuivre et, d'autre part, de celui du silicium, ce qui permet d'expliquer le rapport d'intensité $I_2/I_1 \approx 1,3$. Nous rencontrons ici une des limites de la méthode, liée au fait que les profils de pertes associés à un seuil d'absorption sont relativement étendus et se recouvrent.

Cette série de clichés obtenus en ne retenant que les électrons diffusés dans un angle inférieur à $3 \cdot 10^{-3}$ radian montre elle aussi la conservation

du contraste de diffraction à la limite de résolution de notre appareil (voir les contours d'extinction de la région 2 par exemple).

La résolution obtenue sur ces images filtrées avec des pertes lointaines n'est pas très bonne. Ceci peut être dû en partie aux difficultés de sélection des électrons (bien que la possibilité d'ajouter une tension supplémentaire au canon nous soit d'une aide précieuse) et aussi aux temps de pose relativement longs (plusieurs minutes, ce qui peut laisser supposer une légère dérive thermique ou mécanique de l'échantillon).

Cette résolution, évaluée actuellement à une centaine d'angströms, devra être améliorée dans les expériences ultérieures. On prévoit d'utiliser en particulier les techniques d'intensification de lumière afin de réduire le courant électronique incident tout en conservant une certaine intensité sur l'écran final.

IV.2a - γ) Aluminium (planches XVI - XVII et XVIII)

Cet exemple a pour but de montrer les diverses possibilités d'utilisation de notre appareil pour l'analyse d'un échantillon. Dans ce cas, il s'agit d'une couche d'aluminium évaporée d'épaisseur voisine de 500 Å. La structure cristalline initiale en est quasiment amorphe, car la taille des cristallites est très faible (inférieure à 100 Å). Elle a subi ensuite un recuit in situ et est caractérisée dans un stade final par la juxtaposition de trois régions :

- des îles nettement monocristallines qui présentent des contrastes marqués (C)
- autour de ces îles une zone amorphe plus claire, c'est-à-dire vraisemblablement plus mince (B)
- dans le reste de l'échantillon, l'aspect initial ne semble pas avoir été modifié (A).

Une hypothèse simple pour expliquer cet aspect consiste à dire que la croissance cristalline s'est développée en certains sites particuliers, conduisant à la formation d'amas d'aluminium monocristallins plus épais et que l'apport de matière nécessaire s'est fait aux dépens du voisinage.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons d'abord étudié la diffraction électronique dans chacune de ces trois régions : ce sont ces diagrammes de diffraction qui sont regroupés dans la planche XVI.

Nous avons ensuite enregistré les spectres de pertes d'énergie relatifs à ces trois zones et nous nous sommes intéressés surtout aux spectres caractéristiques de l'excitation des électrons 2p de l'aluminium (voir planche XVII). Si les spectres A et C présentent des caractères identiques en ce qui concerne la position des maxima principaux, il n'en est pas de même pour le spectre B qui nous indique clairement une modification de la nature chimique de l'échantillon (noter principalement le déplacement du seuil d'absorption). Ceci nous conduit à penser à une oxydation notable dans cette région appauvrie en matière.

Enfin nous avons photographié cette zone en sélectionnant les électrons ayant perdu une quantité d'énergie variable entre 0 et 100 eV (voir planche XVIII). La largeur de la bande d'énergie est en général de 2 à 3 eV. Les électrons sélectionnés sont diffusés dans un angle inférieur à $5 \cdot 10^{-3}$ radian.

- cliché 1 : $\Delta E = 0$ eV - Image élastique.
- cliché 2 : $\Delta E = 15$ eV - Image inélastique due à l'excitation d'un plasmon dans l'aluminium.
- cliché 3 : $\Delta E = 22$ eV - Image inélastique due à l'excitation d'un plasmon dans l'alumine.
- cliché 4 : $\Delta E = 30$ eV - Image inélastique due à l'excitation de deux plasmons dans l'aluminium. Apparaissent en clair les régions suffisamment épaisses pour que la probabilité d'excitation d'un double plasmon ne soit pas négligeable.
- cliché 5 : $\Delta E = 60$ eV - Cette énergie correspond au fond continu dans les zones minces et au 4ème pic de plasmon dans les zones plus épaisses.
- cliché 6 : $\Delta E = 75$ eV.
- cliché 7 : $\Delta E = 85$ eV.
- cliché 8 : $\Delta E = 95$ eV.

Dans ces trois dernières images, apparaît de plus en plus nettement la contribution des électrons ayant excité un électron 2p de l'aluminium. On remarque en particulier que le contraste des contours d'extinction n'est pas notablement affaibli et tend même à croître dans le dernier cliché. De toutes façons, on constate une similitude de contraste dans toute la gamme d'énergie comprise entre 0 et 100 eV, ce qui confirme de façon plus nette les résultats obtenus par El Hili (99) qui utilisait une technique de spectres "surimprimés".

IV. 2b - Etude théorique de la contribution des électrons ayant excité un niveau profond, à la formation de l'image

Les informations que nous pouvons extraire des clichés précédents, sont limitées pour la raison essentielle qu'il est difficile de distinguer la contribution des électrons du fond continu de celle des électrons qui ont subi une perte d'énergie caractéristique. En effet, comme il a été souligné dans le chapitre précédent et comme le montrent nettement les micrographies de la planche XIV, cette distinction ne peut être effectuée sans ambiguïté que pour des spécimens d'épaisseur inférieure à ξ_g . Cette situation présente l'avantage qu'une théorie cinématique est toujours valable dans ce cas même au voisinage de $s = 0$, et l'inconvénient que le nombre d'ondes excitées simultanément dans le cristal est généralement grand. Une théorie à N ondes est alors nécessaire mais ces N ondes cinématiques peuvent être considérées comme n'interagissant pratiquement pas entre elles.

Le problème qui nous intéresse, à savoir si les électrons ayant subi une perte d'énergie caractéristique sont responsables d'une absorption notable et contribuent par ailleurs de façon positive au contraste de diffraction, est de toutes façons un problème marginal, étant donné la faible intensité du phénomène dans toutes les circonstances. Il est cependant intéressant d'essayer de comprendre d'un point de vue théorique quel est le comportement de ces électrons dans le cristal, d'autant plus que nous possédons maintenant un certain nombre de renseignements sur leur distribution angulaire (voir chapitre IV. 1c).

IV. 2b - a) Rappels de la théorie dynamique

Dans un premier modèle (page 8), nous avons étudié la diffusion d'une onde plane par un atome isolé. En fait la théorie dynamique du mouvement d'un électron dans un potentiel périodique montre que les seules ondes pouvant se propager sont des combinaisons linéaires d'ondes de Bloch, que l'on peut représenter par la fonction d'onde :

$$\phi(\vec{r}) = \sum_i \phi^{(i)} B^{(i)}(\vec{k}^{(i)}, \vec{r}) \quad (58)$$

où $B^{(i)}(\vec{k}^{(i)}, \vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(i)} e^{i \vec{k}_g^{(i)} \cdot \vec{r}}$ est une onde de Bloch.

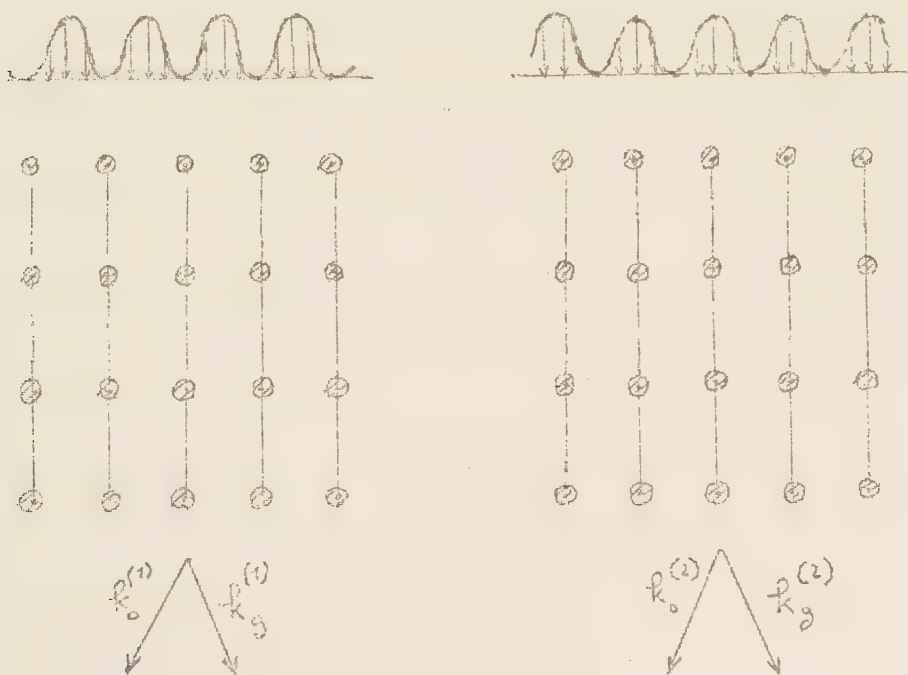
Les amplitudes $C_{\vec{g}}^{(i)}$ doivent satisfaire aux relations d'orthogonalisation :

$$\begin{cases} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{(i)*} C_{\vec{g}}^{(j)} = \delta_{ij} \\ \sum_i C_{\vec{g}}^{(i)*} C_{\vec{h}}^{(i)} = \delta_{\vec{g}\vec{h}} \end{cases} \quad (59)$$

Cette solution se réduit dans le cas plus simple de la théorie à deux ondes à

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{i=1,2} \phi^{(i)} \left[C_o^{(i)} e^{i\vec{k}_o^{(i)} \cdot \vec{r}} + C_g^{(i)} e^{i\vec{k}_g^{(i)} \cdot \vec{r}} \right] \quad (50)$$

Cette fonction $\phi(\vec{r})$ peut se formuler, soit comme la somme d'un champ d'ondes transmis $\phi_o = \phi_o^{(1)} + \phi_o^{(2)}$ et d'un champ d'ondes diffractées $\phi_g = \phi_g^{(1)} + \phi_g^{(2)}$, soit comme la somme de deux champs d'ondes $\phi^{(1)} = \phi_o^{(1)} + \phi_g^{(1)}$ et $\phi^{(2)} = \phi_o^{(2)} + \phi_g^{(2)}$. Dans ce cas, on montre que, lorsque la condition de Bragg est exactement satisfaite, à ces deux champs d'ondes correspondent des probabilités de présence des électrons qui présentent l'une, $|\phi^{(1)}|^2$, des minimums d'amplitude au niveau des noyaux atomiques, l'autre $|\phi^{(2)}|^2$, des maximums d'amplitude au niveau de ces noyaux comme on peut le voir sur la figure ci-dessous.



Il est commode de représenter ces solutions possibles pour les ondes se propageant dans le cristal à partir de la surface de dispersion bien connue (voir ci-dessous). Rappelons seulement qu'elle repose sur l'hypothèse que toutes les diffusions sont élastiques ($E = \text{Cte}$).



IV. 2b - β) Influence de la diffusion inélastique

Nous avons vu, tout au début de notre exposé que la fonction d'onde $\phi_n(\vec{r})$ de l'électron diffusé inélastiquement avec une perte d'énergie ϵ_n est solution de l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + H_{nn} - E_n \right] \phi_n = - \sum_{m \neq n} H_{nm} \phi_m \quad (\text{équation 2, page 7})$$

$$\text{où } H_{nm}(\vec{r}) = \int \psi_n^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_M) H_1(\vec{r}, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_M) \psi_m(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_M) d\tau_1 \dots d\tau_m$$

En tenant compte de la périodicité cristalline, Howie a montré que :

$$H_{nm}(\vec{r}) = e^{(-i\vec{g}_{nm} \cdot \vec{r})} \sum_{\vec{g}} H_{\vec{g}}^{nm} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \quad (61)$$

Récemment, Humphreys et Whelan d'une part (100), Cundy, Howie et Valdré d'autre part (101), ont repris le traitement initial de Howie, en le modifiant légèrement pour l'appliquer à tous les types d'excitations et en particulier aux excitations individuelles.

Reprenant les notations de la théorie dynamique, on montre que si

$$\phi_n(\vec{r}) = \sum_i \phi_n^{(i)} B^{(i)}(\vec{k}_n, \vec{r})$$

où B représente une onde de Bloch, $\phi_n^{(i)}$ satisfait à l'équation :

$$\frac{d\phi_n^{(i)}}{dz} = \sum_{m \neq n} \sum_j s_{nm}^{(i)(j)} e^{(i\delta k_{nm}^{(i)(j)} z)} \phi_m^{(j)} \quad (62)$$

$$\text{où} \quad s_{nm}^{(i)(j)} = \frac{-im}{k_n^2(k_n^{(i)})_z} \sum_{k,g} C_g^{(i)*}(\vec{k}_n^{(i)}) \cdot H_{g-h}^{nm} \cdot C_k^{(j)}(\vec{k}_m^{(j)})$$

L'équation (62) représente le changement d'amplitude, suivant la profondeur z , de l'onde de Bloch (i) de la surface de dispersion d'énergie E_n , dû à la diffusion inélastique, à la fois interbande et intrabande, de toutes les autres branches de différentes énergies. Rappelons qu'une diffusion est dite intrabande si $i=j$ et interbande si $i \neq j$.

Le problème est d'évaluer les éléments de matrice H_g^{nm} pour des transitions dues à l'excitation de niveaux profonds, accompagnées d'un faible transfert de quantité de mouvement $\hbar \vec{q}_{nm}$.

Pour du carbone (excitation d'électrons K) et dans un angle de $2 \cdot 10^{-3}$ radian, $|\vec{q}_{nm}| \sim 10^{-1} \text{ \AA}$, ce qui correspond bien à un faible transfert de quantité de mouvement. Dans ce cas Humphreys et Whelan, ont montré que

$$H_g^{nm} = \frac{4\pi e^2}{V} \cdot \frac{f_{nm}(\vec{g} - \vec{q}_{nm})}{|\vec{g} - \vec{q}_{nm}|^2} \quad (63)$$

$$\text{où} \quad f_{nm}(\vec{k}) = \int \psi_n^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \psi_m d\vec{r}'$$

ψ_n et ψ_m représentent la fonction d'onde du cristal dans l'état initial et dans l'état final, que l'on peut assimiler dans une première approximation avec la fonction d'onde de l'électron excité avant et après la transition.

Une divergence apparaît à ce point entre le traitement de Humphreys et Whelan, et celui de Cundy, Howie et Valdré, conduisant à des conclusions différentes.

Humphreys et Whelan utilisent une méthode de liaisons fortes pour représenter l'électron du cristal. Cundy, Howie et Valdré calculent cet élément de matrice à partir d'ondes planes et introduisent une constante diélectrique $\epsilon(\vec{q}_{nm} - \vec{g}, \omega)$ pour représenter les effets de polarisation des électrons du cristal. A partir des résultats du paragraphe précédent, il nous semble que la méthode de Humphreys et Whelan est plus adaptée au cas de l'excitation d'un électron profond (dans ce cas la constante diélectrique tend visiblement vers l'unité).

A partir de considérations de symétrie, ces auteurs ont montré que dans le cas d'une transition interbande de l'électron cristallin avec changement de symétrie de sa fonction d'onde :

$$\frac{H_{nm}}{H_0^{nm}} \sim 10^{-2}$$

et l'électron incident subirait principalement des transitions intra-bandas dues à H_0^{nm} . De plus les probabilités de transition seraient les mêmes pour toutes les branches de la surface de dispersion. Le modèle de Humphreys et Whelan nous inclinerait à penser que dans notre cas il y a théoriquement une certaine conservation du contraste. Cependant si l'on considère le schéma à deux ondes traduisant la canalisation des ondes de Bloch, on comprend moins bien cette conservation puisque le potentiel d'interaction est très localisé. De plus on peut toujours penser que ce sont les électrons du fond continu ayant perdu de l'énergie par excitations individuelles dans la bande de valence qui sont responsables d'une conservation partielle du contraste. Ajoutons que les résultats que nous présentons ne nous permettent pas une confirmation nette à cause des difficultés expérimentales que nous avons soulignées.

IV. 2c- Possibilités d'analyse locale à partir des pertes dues à l'excitation de niveaux profonds

Les résultats que nous venons de présenter, tant au point de vue spectres de pertes d'énergie qu'images filtrées, permettent d'envisager une analyse chimique locale à petite échelle, car ces pertes sont caractéristiques d'un élément déterminé.

La résolution spatiale d'une telle méthode serait théoriquement équivalente à celle du microscope électronique ordinaire. Sur les clichés que nous présentons, elle peut être estimée à une centaine d'angströms

ce qui présente déjà une certaine amélioration par rapport aux autres méthodes de microanalyse.

Un autre avantage d'une telle méthode réside dans son rendement : en effet, nous utilisons le phénomène primaire d'excitation d'un niveau profond vers un niveau inoccupé. Un tel état peut ensuite se désexciter soit de façon radiative avec émission d'un rayon X, soit de façon non radiative par effet Auger. Et ce sont les rayons X secondaires émis par la cible qui sont recueillis ordinairement. Or pour les niveaux que nous avons étudiés dans des éléments légers, le rendement de fluorescence qui traduit la proportion des désexcitations radiatives est très faible, de l'ordre de 3% pour une raie K du carbone. C'est dire l'intérêt qu'il y a d'utiliser le phénomène primaire de pertes d'énergie.

Par contre, une telle méthode se heurtera à des difficultés sérieuses. La première réside dans la nécessité d'observer des échantillons ultra-minces et la seconde provient du fait que les spectres des pertes d'énergie associées à l'excitation d'un niveau profond, ne sont pas aussi simples qu'on pouvait le supposer. Il reste donc à faire tout une étude systématique des pertes associées à un grand nombre d'éléments pour déterminer dans quel cas une telle méthode d'analyse pourrait s'appliquer utilement. Il faut s'efforcer aussi d'améliorer la résolution de nos clichés pour atteindre la limite de résolution de cette méthode.

LEGENDE DES FIGURES DU CHAPITRE IV

- Planche IX : Relevés microdensitométriques de spectres de pertes d'énergie caractéristiques de l'excitation d'un niveau profond :
- Niveau K dans le lithium, le béryllium, le carbone amorphe et le graphite
 - Niveau L_{2-3} dans le silicium
 - Niveau N_{4-5} dans le xénon
- Planche X : Comparaison de spectres de pertes d'énergie (courbe a) et de spectres d'absorption X (courbe b).
- La figure 4 due à Haensel et Coll (34) permet de comparer les spectres du gaz et du solide (xénon).
- Planche XI : Distribution angulaire des électrons ayant excité un niveau profond.
- Planche XII: Influence de l'épaisseur.
- Planche XIII: Variation du spectre des pertes d'énergie dans l'aluminium en fonction de l'angle de diffusion.
- Planche XIV: Echantillon de graphite (G x 13500).
- Planche XV : Silicium amorphe et alliage cuivre-silicium recristallisé (G x 15000).
- Planche XVI: Aluminium évaporé recuit dans le microscope : diagrammes de diffraction.
- Planche XVII: Aluminium évaporé recuit dans le microscope : spectres de pertes d'énergie caractéristiques de l'excitation du niveau L_{2-3} .
- Planche XVIII: Aluminium évaporé recuit dans le microscope : images filtrées avec des électrons ayant perdu une quantité d'énergie variable entre 0 et 100 eV (G x 15000).
-

Planche IX

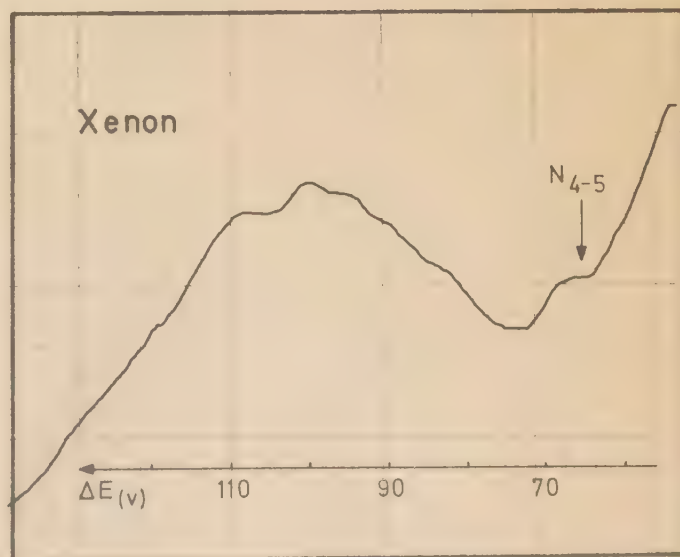
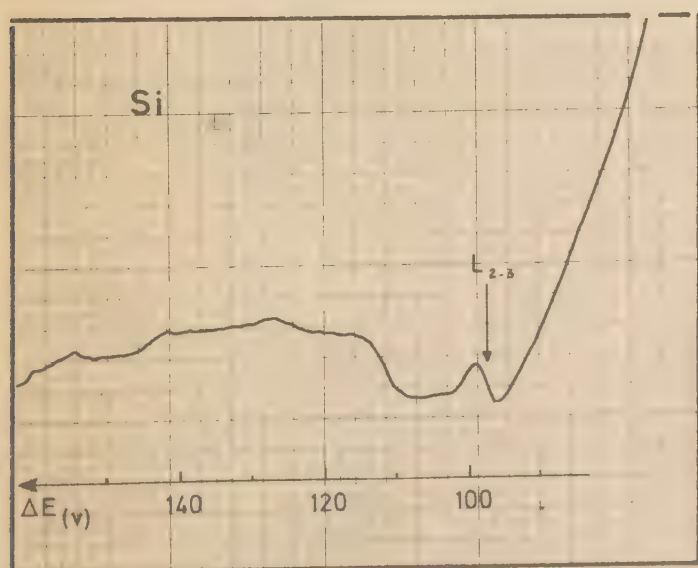
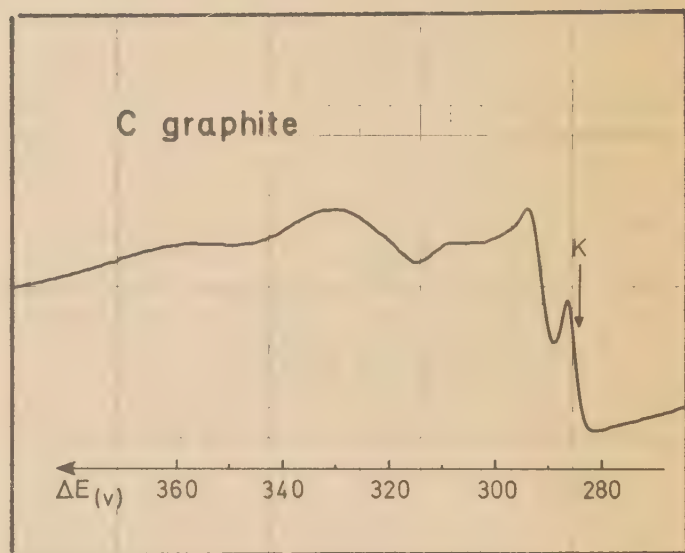
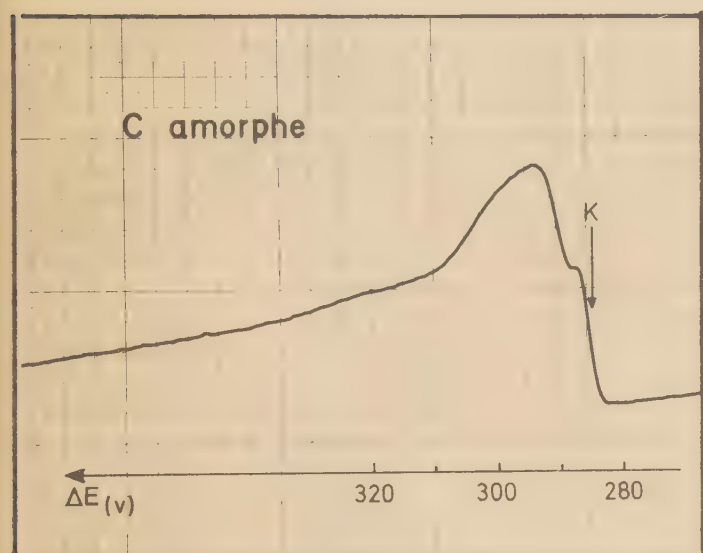
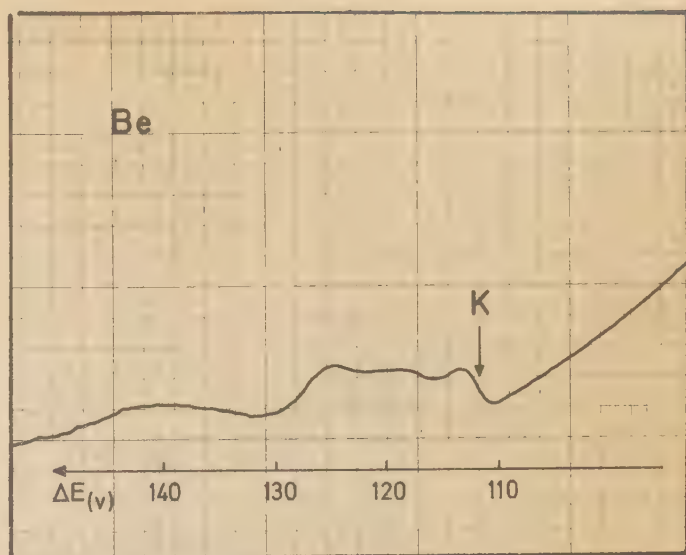
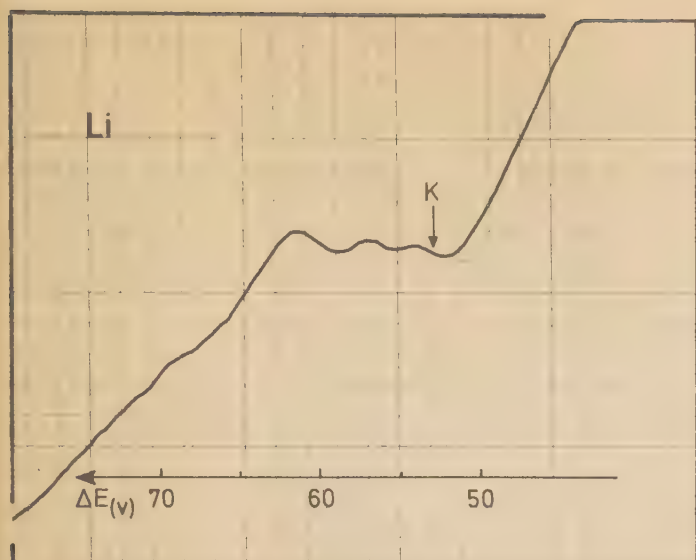


Planche X

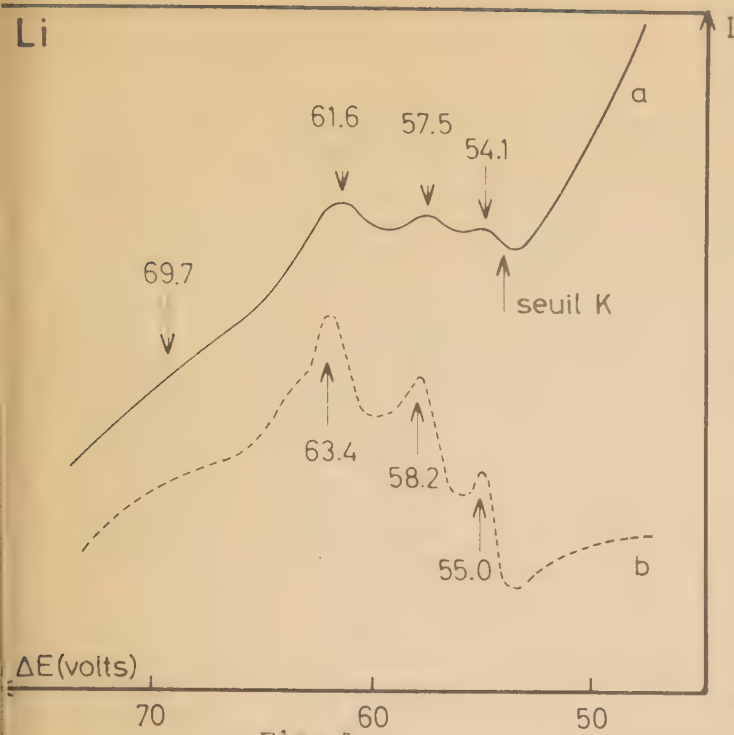


Fig. 1

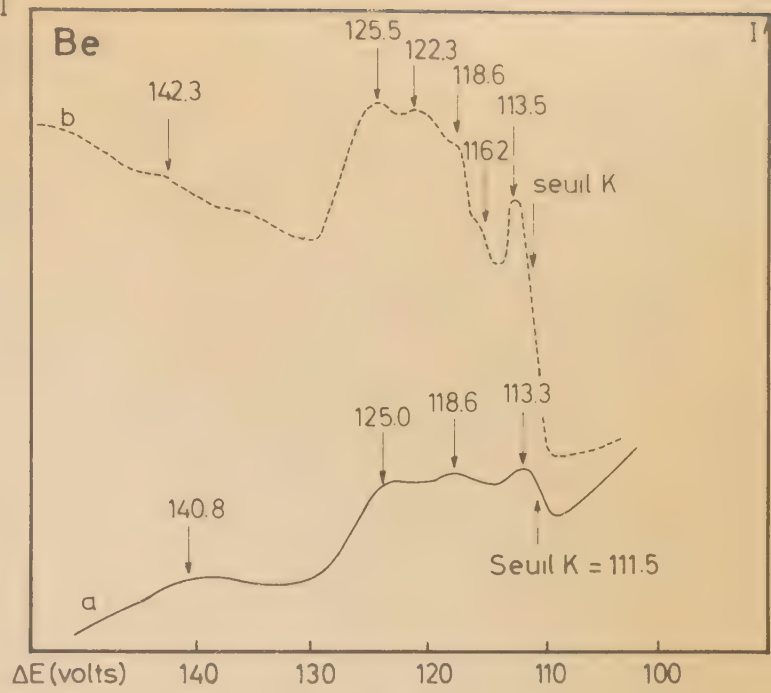


Fig. 2

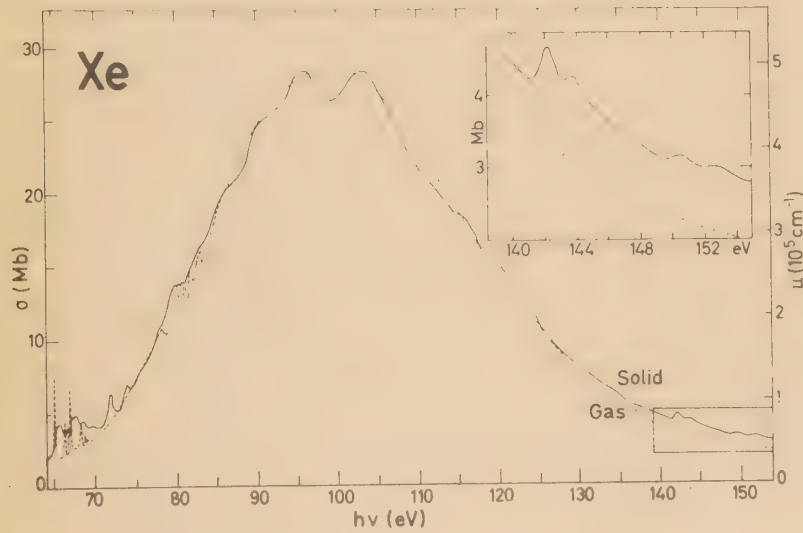


Fig. 4

Section efficace pour l'absorption d'un photon dans le xénon solide et gazeux (d'après Haensel (34)).

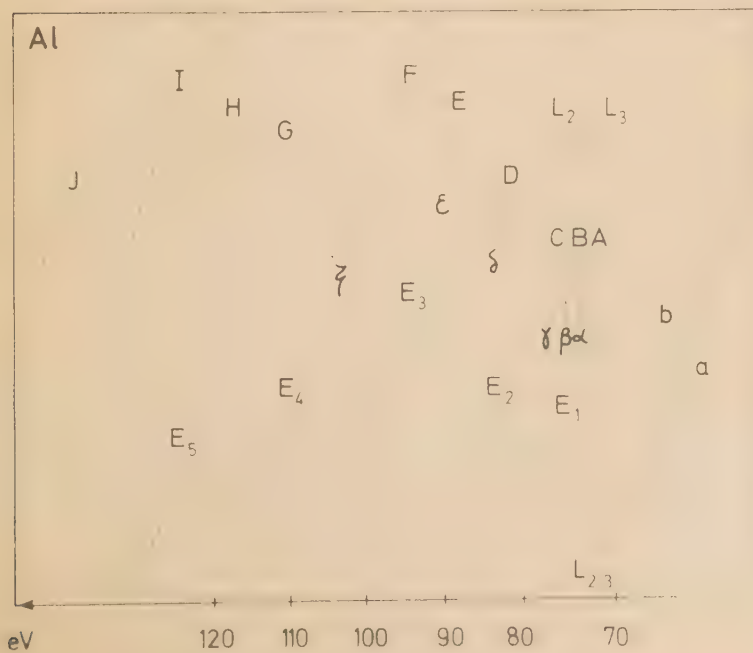


Fig. 3

Planche XI

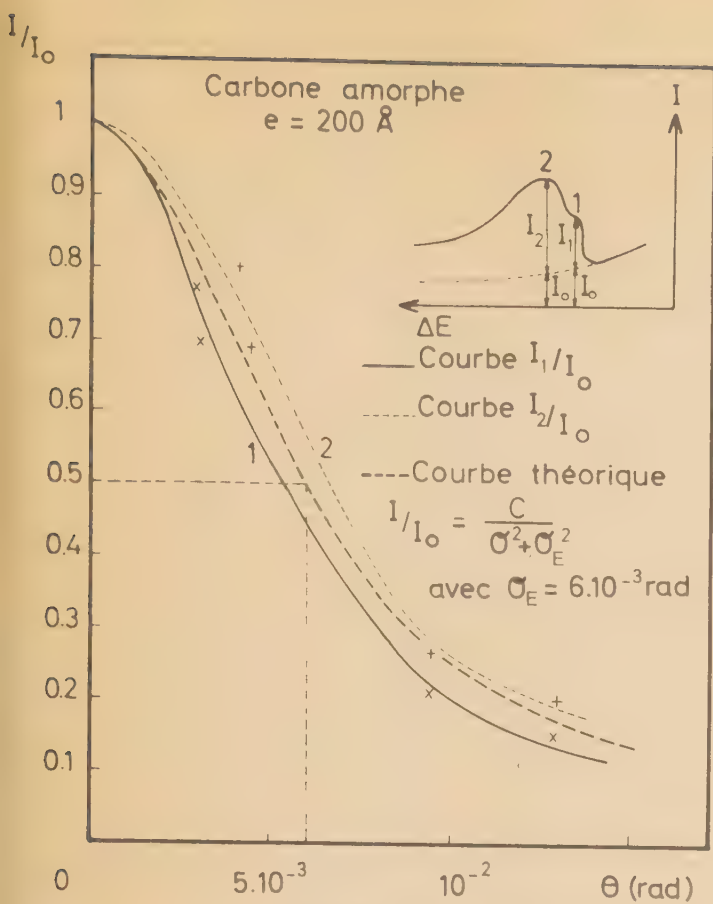
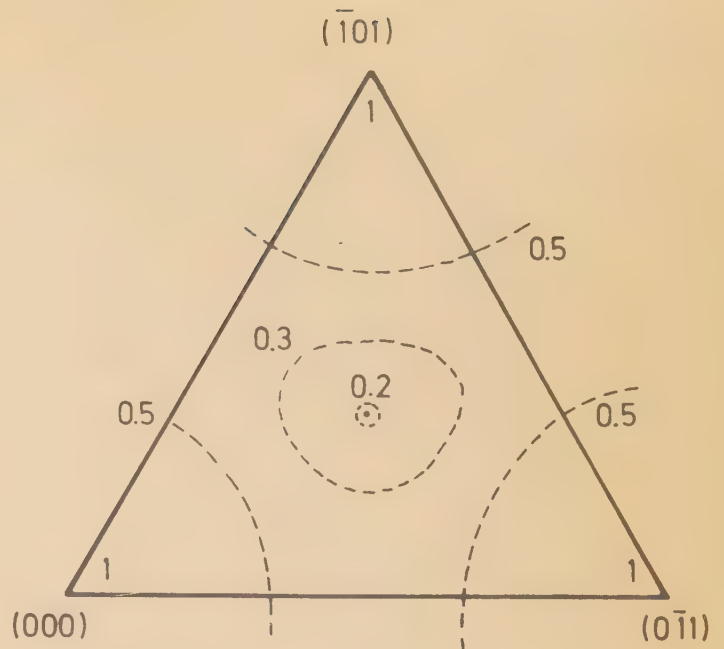


Fig. 1

Distribution angulaire des électrons ayant excité un niveau K dans du carbone amorphe.



Monocristal de Silicium

Fig. 4

Distribution angulaire des électrons ayant excité un niveau L_{2-3} .

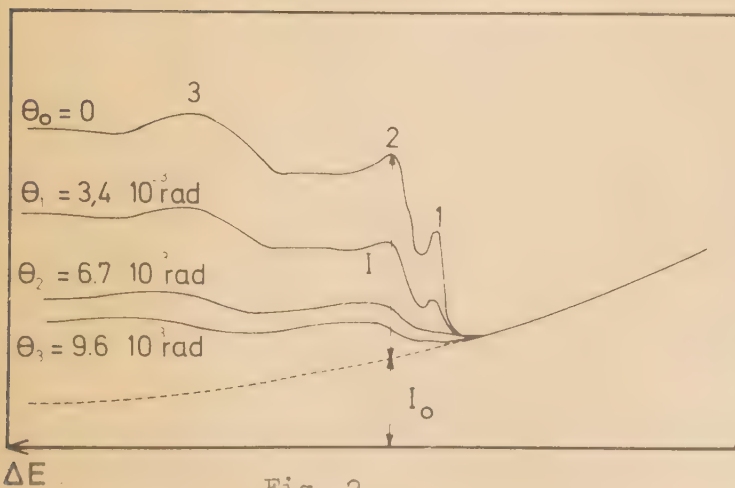


Fig. 2

Distribution angulaire des électrons ayant excité un niveau K dans du carbone graphite. Relevés densitométriques des spectres pour différentes valeurs de l'angle de diffusion.

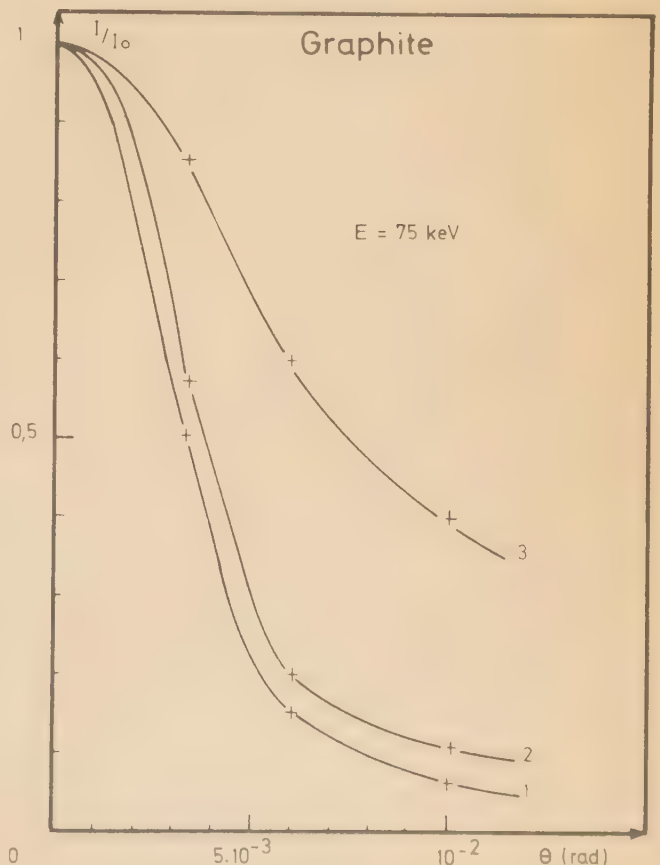


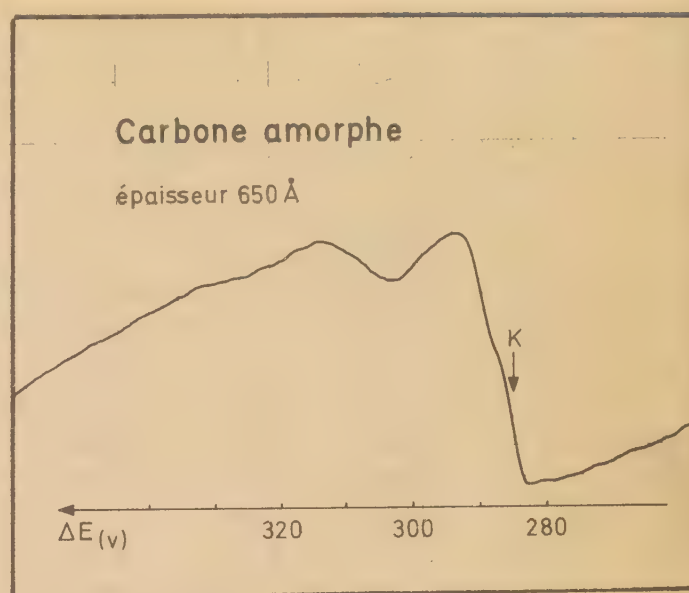
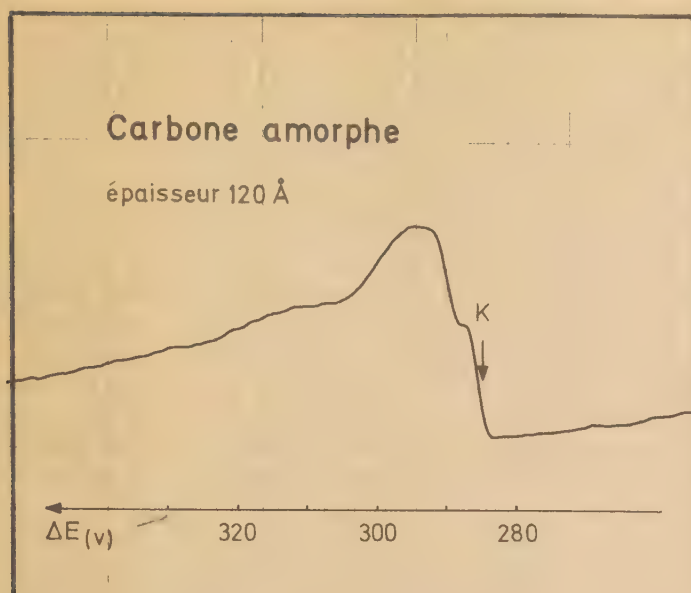
Fig. 3

Distribution angulaire des électrons ayant excité un niveau K dans du carbone graphite.

Planche XII

Figs. 1 et 2

Variation du spectre de pertes d'énergie en fonction de l'épaisseur



Influence de l'épaisseur

Seuil K du carbone amorphe

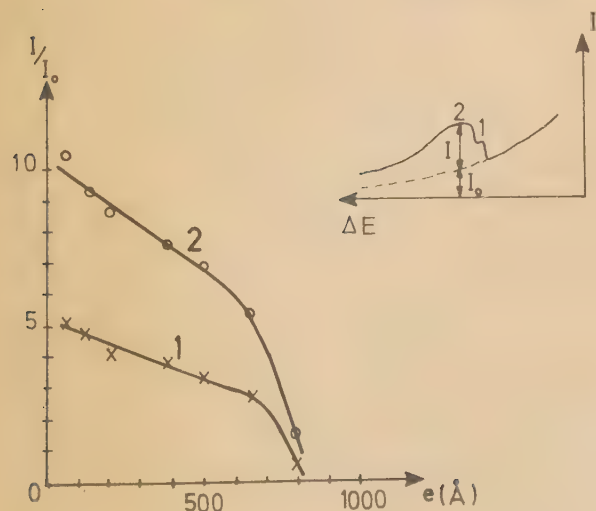


Fig. 3

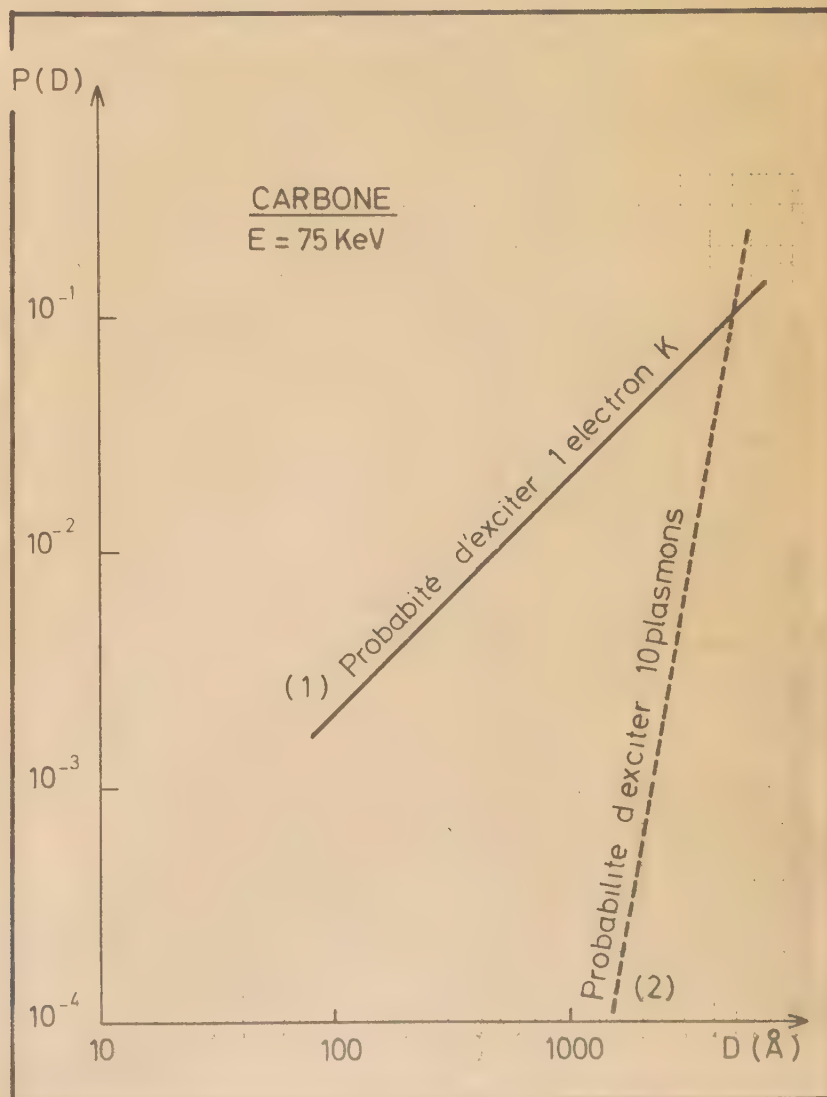


Fig. 4

Planche XIII

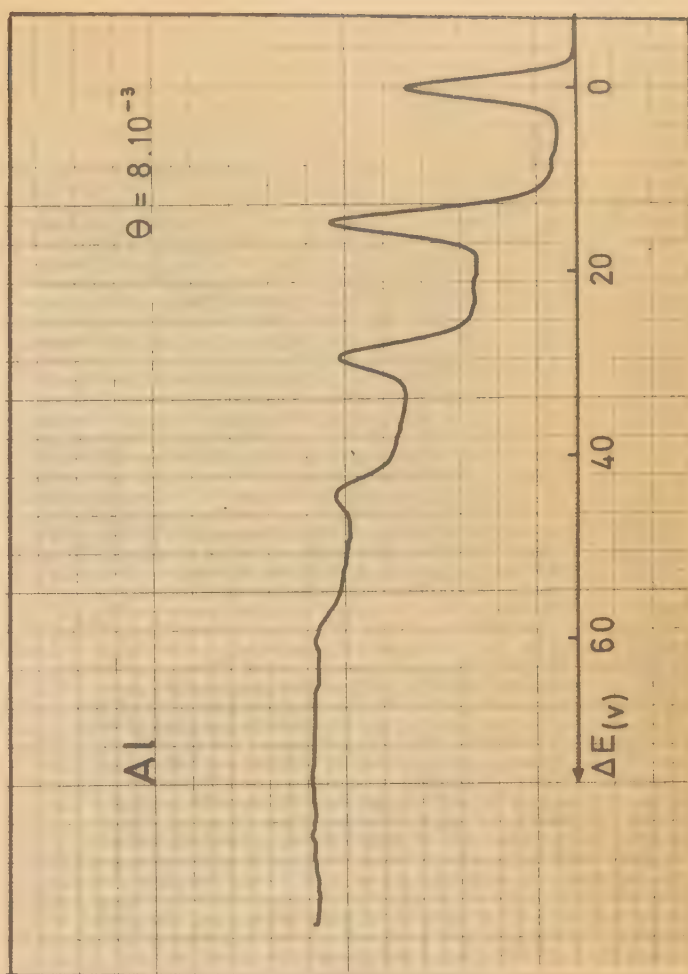
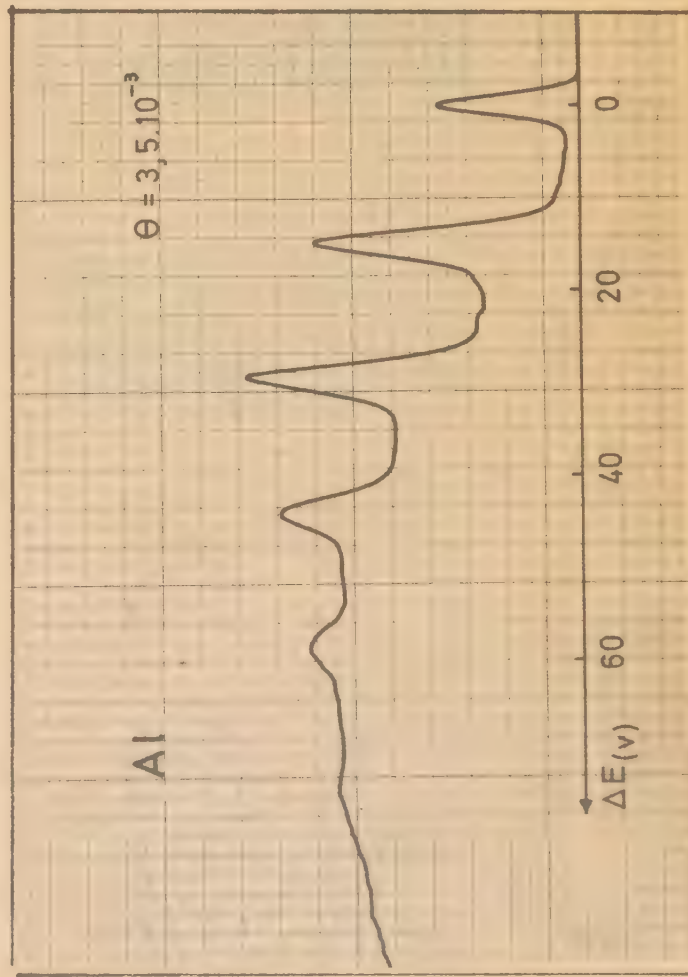
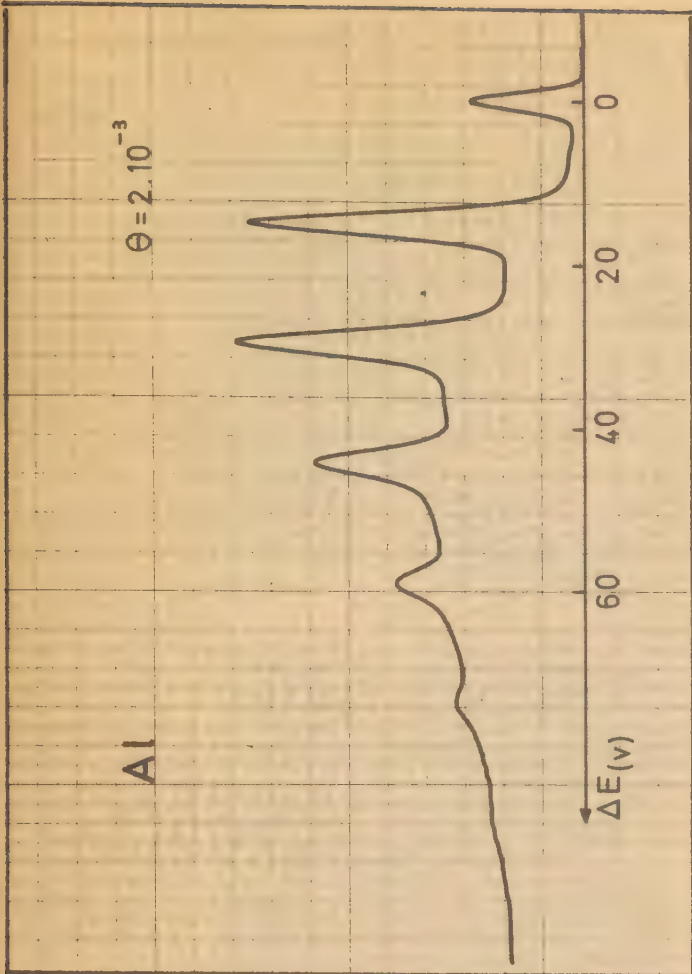
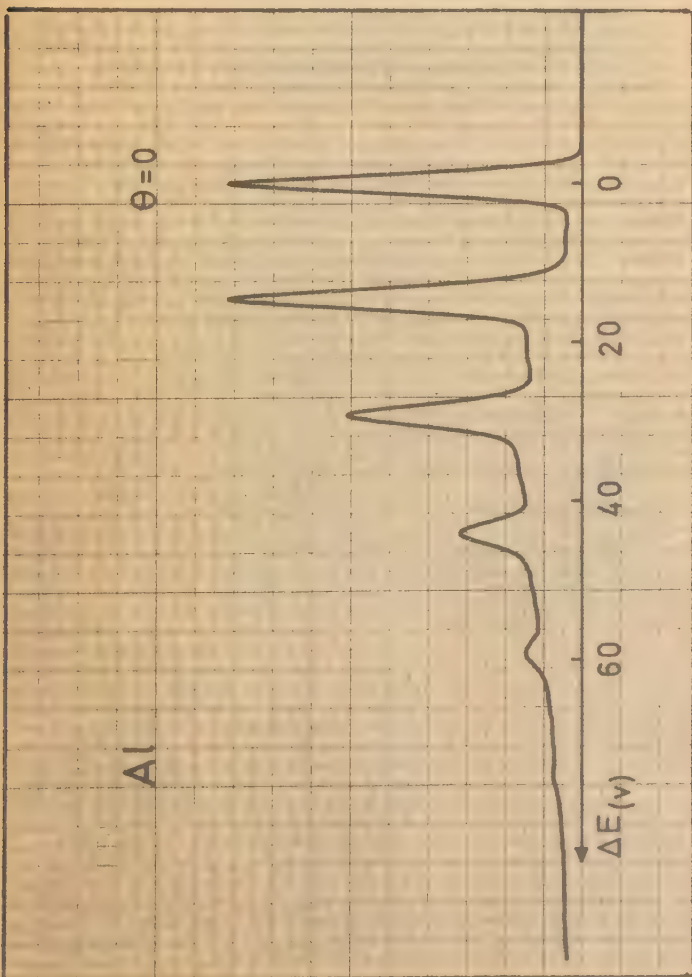
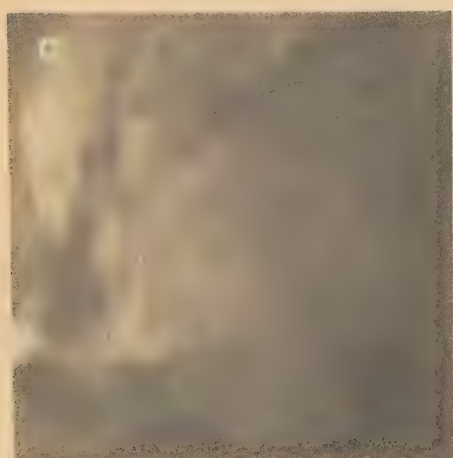
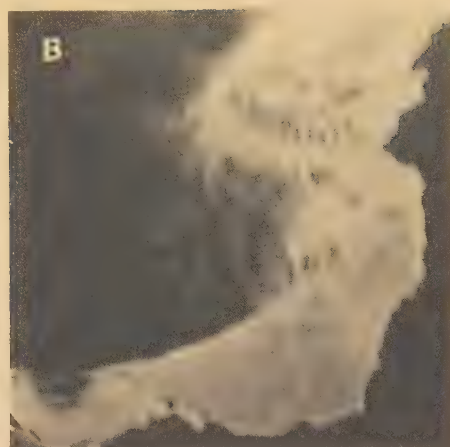


Planche XIV



F

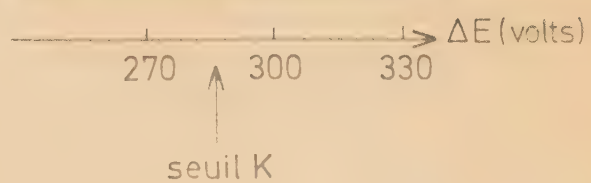


Planche XV

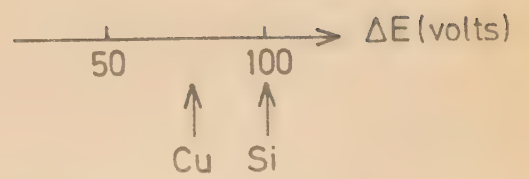
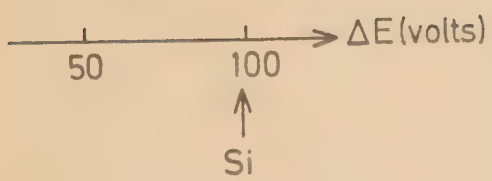
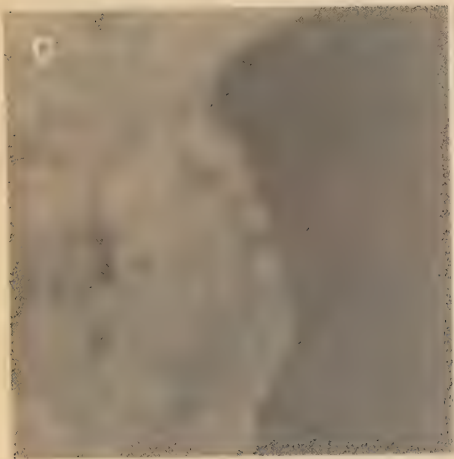


Planche XVI



Planche XVII

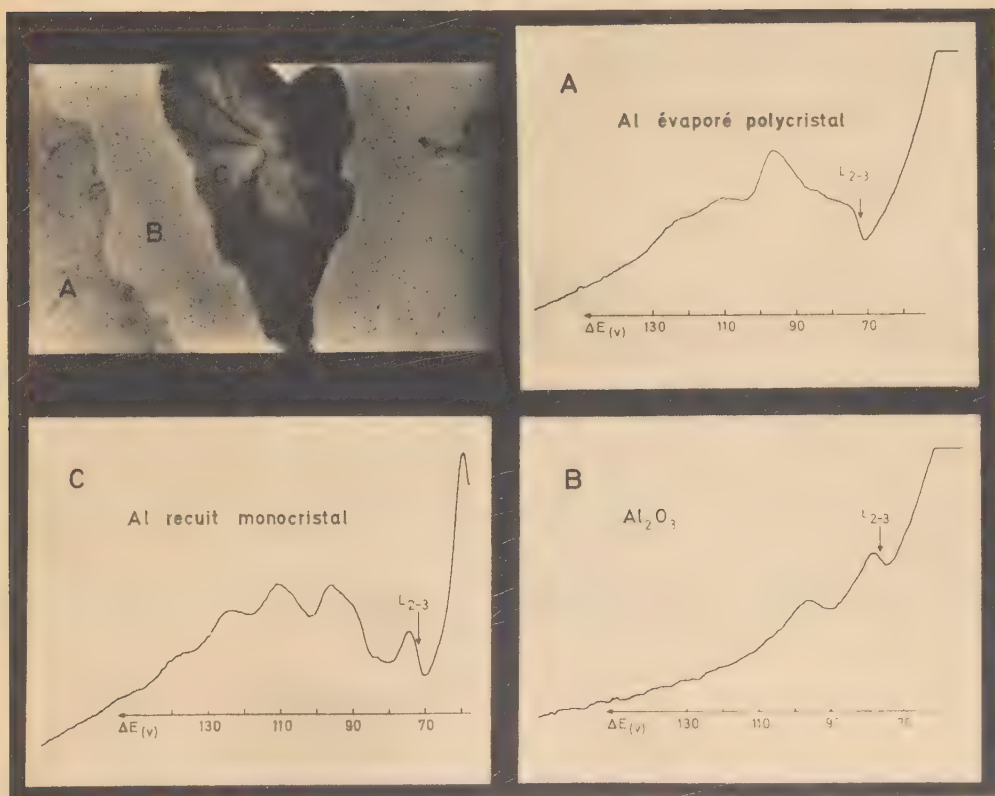
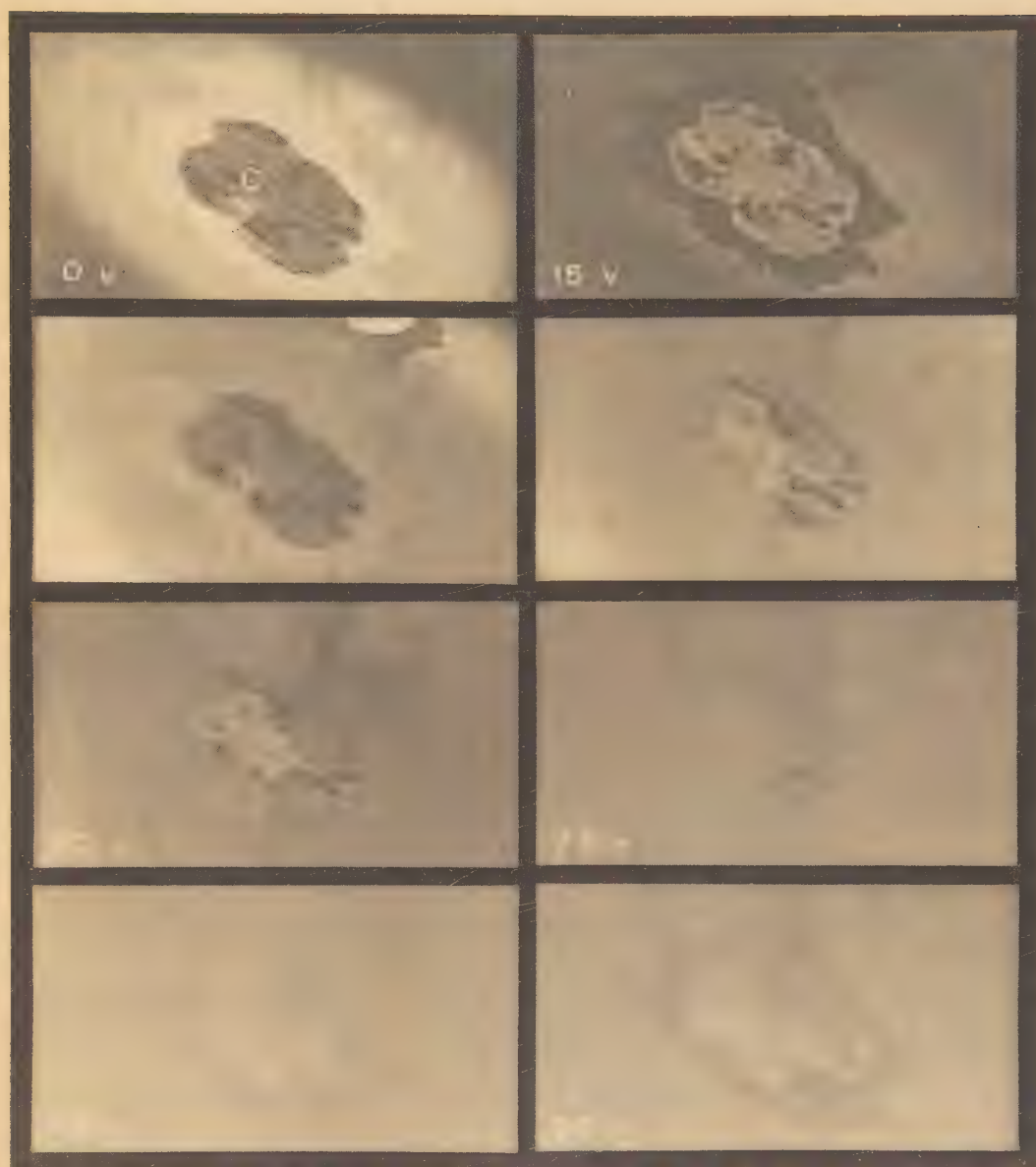


Planche XVIII



CONCLUSION

Ce travail a montré que l'adaptation sur un microscope électronique, d'un système de filtrage d'énergie et d'une platine refroidie à l'hélium liquide, permet d'étendre largement le domaine d'utilisation de cet appareil. Non seulement, il peut nous renseigner sur la structure cristalline, mais aussi sur les propriétés électroniques des couches minces observées. Les résultats que nous avons présentés ne constituent qu'un simple échantillon des études que l'on peut poursuivre avec ce microscope.

Au cours de notre étude des pertes d'énergie dans les gaz solidifiés et plus particulièrement des "solides rares", nous avons mis en évidence des excitations de trois natures différentes: excitons, transitions individuelles, plasmons. Nous avons vérifié ainsi les conclusions essentielles des calculs de Miyakawa : même dans un isolant à large bande interdite, la présence d'excitons n'exclue pas la possibilité de propagation d'ondes collectives longitudinales. Ces solutions de type "plasmon" existent au-dessus d'une bande d'absorption optique intense.

Par ailleurs, nous avons étudié la contribution des excitations de niveaux atomiques profonds, dans le spectre des pertes d'énergie d'un certain nombre de solides. Les informations que nous avons pu en extraire sur les densités d'états, les forces d'oscillateurs, complètent celles que l'on peut obtenir par mesures optiques en utilisant par exemple les sources de radiation produites par un synchrotron.

Les résultats obtenus montrent qu'il y aurait avantage en particulier pour les études concernant les solides rares à améliorer la résolution en énergie des spectres. De plus une utilisation plus courante de la méthode d'analyse chimique localisée nécessite l'obtention d'images de meilleure qualité puisque pour l'instant notre résolution est de l'ordre d'une centaine d'angströms.

Ajoutons que l'interprétation complète de nos résultats expérimentaux nécessitera un gros travail théorique tant dans le domaine des excitations possibles à l'intérieur des isolants à large bande interdite que dans celui des anomalies atomiques trouvées dans le cas des pertes lointaines. Il semble également assez fondamental de mieux comprendre, notamment pour l'utilisation de la méthode d'analyse chimique locale, la conservation des contrastes.

BIBLIOGRAPHIE

1. H.A. Bethe (1928) Ann. Phys. Lpz. 87, 55.
2. H. Yoshioka (1957) J. Phys. Soc. Japan 12, 618.
3. A. Howie (1963) Proc. Roy. Soc. A, 271, 268.
4. H. Bethe (1930) Ann. Physik, 5, 325.
5. G. Wentzel (1927) Z. Phys. 40, 590.
6. P.B. Hirsch et coll (1965) Electron Microscopy of thin crystals, Butterworths Ed. London p. 489.
7. N. Swanson et C.J. Powell (1966) Phys. Rev. 145, 195.
8. J.S. Halliday (1960) Brit. Jour. of Appl. Phys. 11, 259.
9. G.H. Smith et R.E. Burge (1963) Proc. Phys. Soc. 81, 612.
10. D. Pines (1956) Rev. Modern Physics 28, 184.
11. R.A. Ferrell (1956) Phys. Rev. 101, 554.
12. P. Nozières et D. Pines (1959) Phys. Rev. 113, 1254.
13. D. Pines (1963) Elementary excitations in solids, W.A. Benjamin inc. New York.
14. D. Bohm et D. Pines (1951) Phys. Rev. 82, 625.
(1952) Phys. Rev. 85, 338.
(1953) Phys. Rev. 92, 609.
15. J. Lindhard (1954) Kgl. Danske Videnskab Selskab, Mat-Fys. Medd, 28, 8.
16. N.F. Mott (1954) Proceedings of the 10th Solvay Congress, Brussels.
17. A.H. Wilson (1965) The theory of metals, 2^{ème} Ed. Cambridge University Press.
18. J. Hubbard (1955) Proc. Phys. Soc. A 68, 976.
19. H. Raether (1965) Springer Tracts in modern Physics, 38, 84.
20. R. Castaing et L. Henry (1962) Comptes Rendus Acad. Sc. 255 B, 76.
L. Henry (1964) Thèse, Orsay.
R. Castaing (1969) Zeit. Ang. Physik 27, 171.
21. L. Henry, P. Duval et N. Hoan (1969) Comptes Rendus Acad. Sc. 269 B, 955.
22. J. Sévely (1969) Thèse, Toulouse.
23. U. Valdré et M.J. Goringe (1965) J. Sc. Instruments 42, 268.
24. G.R. Piercy, R.W. Gilbert et L.M. Howe (1963) J. Sci. Instruments 40, 487.
25. R.E. Honig et H.O. Hook (1960) R.C.A. Rev. 21, 360.
26. J.A. Suddeth et E.M. Hörl (1961) J. Appl. Phys. 32, 2521.
27. O. Bostanjoglo et L. Schmidt (1966) Phys. Letters 22, 130.
28. P. Keil (1968) Zeit. für Physik 214, 251.
29. G. Baldini (1962) Phys. Rev. 128, 1562.
30. I.T. Steinberger et O. Schnepf (1967) Solid State Comm. 5, 417.
31. R. Haensel, G. Keitel, E. Koch, M. Skibowski et P. Schreiber (1970) Optics Communications 2, 59.

32. R. Haensel, G. Keitel, E. Koch, M. Skibowski et P. Schreiber (1969), Phys. Rev. Letters 23, 1160.
33. R. Haensel, G. Keitel, E. Koch, N. Kosuch et M. Skibowski (1970), Phys. Rev. Letters 25, 1281.
34. R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber et C. Kunz (1969) Phys. Rev. 188, 1375.
35. R. Haensel, G. Keitel, N. Kosuch, U. Nielsen et P. Schreiber (1970) Rapport DESY 70/47.
36. J.A. Venables (1970) Phil. Mag. 21, 147.
37. C.S. Barrett et Lothar Meyer (1964) J. Chem. Phys. 41, 1078.
(1965) J. Chem. Phys. 42, 107.
38. O. Bostanjoglo et B. Lischke (1967) Zeit.f. Naturforschung 22a, 1620.
39. J.A. Venables et D.J. Ball (1968) J. Crystal Growth 3, 180.
40. E.M. Hörl et L. Marton (1961) Acta Cryst. 14, 11.
41. E.M. Hörl (1962) Acta Cryst. 15, 845.
42. A.E. Curzon (1969) Micron 1, 326.
43. T.H.K. Barron et C. Domb (1954) Proc. Roy. Soc. 227, 447.
44. G. Fontaine, Communication privée.
45. A. Blandin, J. Friedel et G. Saada (1967) J. Phys. 27, Supplément C3 - 128.
46. O. Bostanjoglo et C. Goertz (1969) Zeit.f. Naturf. 24a, 584.
47. E.M. Hörl (1969) Acta Cryst. B 25, 2515.
48. E.N. Lassettre et M.E. Krasnow (1964) J. Chem. Physics 40, 1248.
E.N. Lassettre, S.M. Silverman, M.E. Krasnow (1964) J. Chem. Physics 40, 1261.
E.N. Lassettre, A. Skerbele, V.D. Meyer (1966) J. Chem. Physics 45, 3214.
E.N. Lassettre, A. Skerbele, M.A. Dillon, K.J. Ross (1968) J. Chem. Physics, 48, 5066.
49. J. Geiger et W. Stickel (1965) J. Chem. Phys. 43, 4535.
50. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure 2^{ème} Ed. Van Nostrand Company, Princeton.
51. J. Daniels (1970) Communication privée.
52. R.S. Knox et F. Bassani (1961) Phys. Rev. 124, 652.
53. L.F. Mattheiss (1964) Phys. Rev. 133A, 1399.
54. R. Ramirez et L.M. Falicov (1970) Phys. Rev. B, 1, 3464.
55. W. Beall Fowler (1964) Phys. Rev. 132, 1591.
56. M.H. Reilly (1967) J. Phys. Chem. Solids 28, 2067.
57. C. Horie (1959) Prog. Theor. Physics 21, 113.
58. T. Miyakawa (1968) J. Phys. Soc. Japan 24, 768.
59. H. Stolz (1969) Phys. Status Sol. 35, 755.
60. R.S. Knox (1963) Theory of Excitons, Solid State Physics Suppl. 5
61. W.R. Heller et A. Marcus (1951) Phys. Rev. 84, 809.

62. G. Ruthemann (1941) Naturwiss 29, 648.
(1942) Naturwiss 30, 145.
63. G. Ruthemann (1948) Ann. Phys. 6, 135.
64. J. Hillier (1943) Phys. Rev. 64, 318.
J. Hillier et R.F. Baker (1944) J. Appl. Phys. 15, 663.
65. H. Watanabe (1964) Japan. J. Appl. Phys. 3, 804.
66. N. Swanson et C.J. Powell (1968) Phys. Rev. 167, 592.
67. N. Swanson et K. Codling (1968) J. Opt. Soc. America 58, 1192.
68. D.B. Wittry (1969) Brit. J. Appl. Phys. 2, 1757.
D.B. Wittry, R.P. Ferrier et V.E. Cosslett (1969) Brit. J. Appl. Phys.
2, 1767.
69. K. Das Gupta (1962) Phys. Rev. 128, 2181.
70. T. Hayasi, M. Suzuki et Y. Hayasi (1969) Sc. Repts. of the Tohoku
University L II, 1.
71. T. Suzuki, T. Kishimoto, T. Kaji et T. Suzuki (1970) Phys. Soc. Japan 29, 730.
72. K. Siegbahn et coll. (1968) Ann. Physique 3, 281.
73. P. Pétroff et B. Jouffrey (1969) Appl. Phys. Letters 14, 366.
74. C. Kunz (1965) Phys. Letters 15, 312.
(1966) Zeit. für Physik 196, 311.
75. G. Paasch (1970) Phys. Stat. Solidi 38, K 123.
76. H.W.B. Skinner et J.E. Johnston (1937) Proc. Roy. Society London A,
161, 420.
77. P. Pétroff, C. Colliex, A. Rocher et B. Jouffrey (1970) Colloque
International de Microscopie Electronique Grenoble, Tome II, p. 279.
78. A.P. Lukirskii et I.A. Brytov (1964) Soviet Physics- Solid State 6, 33.
79. V.A. Fomichev et I.I. Zhukova (1969) Soviet Physics, Solid State 10, 2992.
80. T. Sagawa et coll. (1966) J. Phys. Soc. Japan 21, 2602.
81. D.H. Tomboulion et D.E. Bedo (1956) Phys. Rev. 104, 590.
82. J. Friedel (1969) Comments on solid state physics II, 21.
83. J.W.D. Connolly (1970) Inter. Jour. of Quantum Chemistry III, 807.
84. T. Hayasi (1960) Sc. Repts. of Tohoku Univ. XLIV, 87.
85. D.L. Ederer (1964) Phys. Rev. Letters 13, 760.
86. J.W. Cooper (1962) Phys. Rev. 128, 681.
(1964) Phys. Rev. Letters 13, 762.
87. S.T. Manson et J.W. Cooper (1968) Phys. Rev. 165, 126.
88. U. Fano et J.W. Cooper (1968) Rev. Modern Physics 40, 441.
89. F. Combet-Farnoux (1969) Journal de Physique 30, 521.
90. F. Herman et S. Skillman (1963) Atomic Structure Calculations (Prentice
Hall Inc. Englewood Cliffs N.J.).

91. Colloque International du C.N.R.S. :
Processus électroniques simples et multiples du domaine X et UV (Paris 1970). - Suppl. au J. de Physique (à paraître).
92. T. Sagawa (1966) J. Phys. Soc. Japan 21, 49.
93. C. Kunz (1961) Phys. Stat. Solidi, 1, 441.
94. U. Fano (1956) Phys. Rev. 103, 1202.
95. R.E. Burge et D.L. Misell (1968) Phil. Mag 18, 251.
96. A.J. Glick et R.A. Ferrell (1960) Annals of Physics, 11, 359.
97. R. Castaing, A. El Hili et L. Henry (1966) Comptes Rendus Acad. Sc. 262, 169.
A. El Hili (1967) J. Microscopie 6, 693.
98. C.R. Hall et P.B. Hirsch (1965) Proc. Roy. Soc. A 286, 158.
99. R. Castaing, P. Hénoc, L. Henry et M. Natta (1967) Comptes Rendus Acad.
Sc. 265, 1293.
P. Hénoc, M. Natta, L. Henry et R. Castaing (1968) Comptes Rendus Acad.
Sc. 276, 756.
100. C.J. Humphreys et M.J. Whelan (1969) Phil. Mag. 20, 165.
101. S.L. Cundy, A. Howie et U. Valdré (1969) Phil. Mag., 20, 147.

